E 1446

Verzehnt

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Ianuarie 1986
vol. 37 pag. 1—104
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (1) 1—104 (1986)

1

R 1986 APR 7

REFERATIVA

THE PETROCHEMICAL WORKS BORZESTI

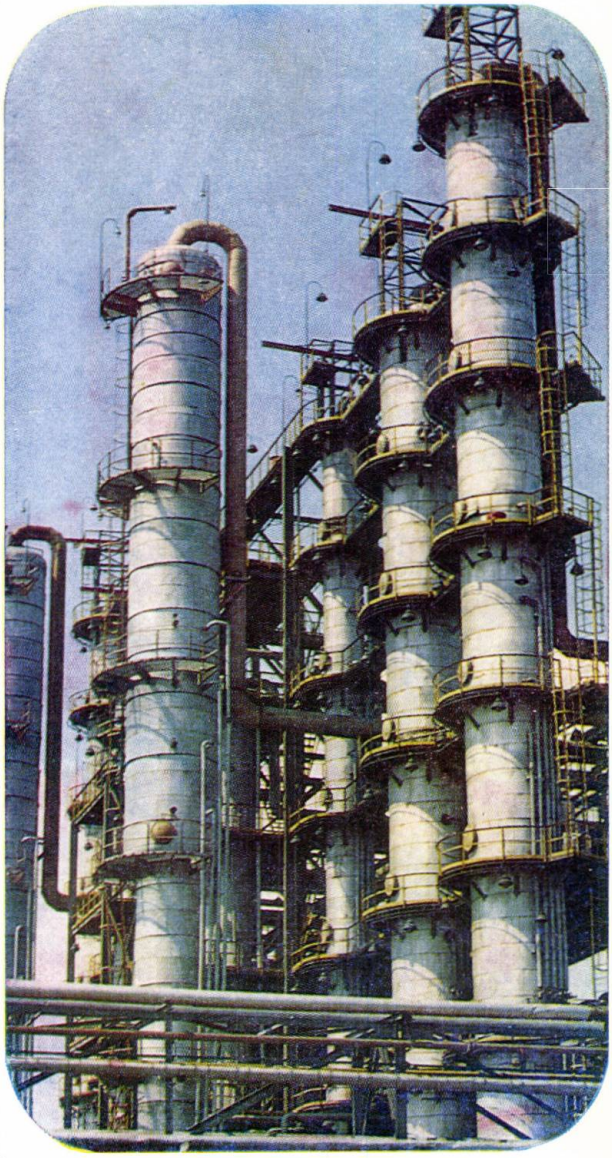
is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with wich we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign firms.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade

marks B and CAROM

delivers for export:

- Synthetic rubber of the SBR type — CAROM® 1500—1502—1712—1507
- Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
- General purpose polystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
- Phenol
- Acetone
- Bisphenol
- Polyvinyl chloride — suspension ROSEVIL® kw 67 D — Kw 70 D kw 67 SD — Kw 70 SD
- Polyvinyi chloride — emulsion — for general purpose kw 67 — Kw 70
- Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
- Perchlorovinyl
- Sodium hydroxyde-liquid-of D and E type
- Sodium hydroxyde-solid
- Liquid chlorine
- Aluminium chloride
- Calcium hypochlorite
- Calcium chloride
- Trichloroethylene
- Monochloroacetic acid
- Phitopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Tiuram, dimethylamine salt of the 2—4 D acid
- Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having va various concentrations; Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine and other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

or to its export representatives:
DANUBIANA
Foreign Trade Company
10 Republicii Blvd.
Phone: 130440—142269
Telex: 11697 e chim R

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

ianuarie 1986
vol. 37, pag. 1—104
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (1) 1—104 (1986)

1

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *
Omagiul chimiștilor și petrochimiștilor — marelui erou al țării 4

F. URSEANU, C. DRĂGHICI și F. DĂNILĂ
Sinteze de intermediari și de coloranți pe bază de *p*-fenetidină 7

I. PREJMEREANU și G. RUS
Albitori optici 1,3-diarilpirazolinici 13

I. HOGEA, M. CUCU, I. VLAD, C. TOMESCU și L. BĂRDAȘU
Caracterizarea procesului de degradare oxidativă a polioxialchilaților. I. Structura polioxietilenoxipropilenglicolilor și modificările apărute sub influența temperaturii, evidențiate prin spectrofotometria de absorbție 19

M. CHIRCĂ, A. NICOLAU, M. ENĂCHESCU, E. MEROIU, B. ALBU, T. BOTA și N. I. IONESCU
Echilibrul chimic și cinetica reacției de trimerizare a formaldehidei 23

D. BECHERESCU și I. LAZĂU
Utilizarea plasmei la sinteza nitrurii de titan 27

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ și G. DRELCIUC
Descompunerea carbonatului de calciu cu clorură de amoniu. II. Influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului 31

S. POPOIU, E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. PÎRVULESCU și V. PROTOPOPESCU
Purificarea platinei recuperate din catalizatori uzați 37

M. DINU
Mecanismul de adsorbție a cationilor metalici pe rășini schimbătoare de ioni 42

L. ONICIU, E. M. RUS, D. CONSTANTIN și F. CIOMOȘ
Electrozi de zinc pentru acumulatoare alcaline 48

O. FLOAREA și M. MIHAI
Transferul de masă în regim nestaționar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă 51

D. DOBRINESCU și C. PĂTRAȘCU
Optimizarea unui sistem de recuperare a căldurii dintr-o instalație de distilare atmosferică și în vid a țițeiului 55

O. VICOL și I. BERDAN
Separarea și determinarea cantitativă a vanadiului și a fierului din catalizatorii de vanadiu uzați 61

M. GAZA, M. BLEBEA, L. DAN, H. KOLCK și I. IANCULOV
Metodă gaz-cromatografică de dozare a apei din metiletilcetonă 65

L. SCHMIDT
Comportarea oțelurilor cu crom din punctul de vedere al rezistenței la coroziune 68

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG și L. APĂTEANU
Studiul eliminării unor amine aromatice din ape reziduale 74

SCURTE COMUNICĂRI

T. PALADE și M. NUȚIU
Utilizarea calculatorului electronic în analiza structurală. II. Structura cianuratului de nichel pentahidrat 80

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, M. LAZĂR și B. SEGAL
Determinarea componenților flavonici din Gleditschia triacanthos 81

Brevete 41,54,60 ● Cronică 30,83 ● Din țările socialiste 92 ● Documentare 93 ● Noutăți pe meridiane 85 ● ● Recenzii 11,18,22,26,36,50,64

CONTENTS

* * *

To the great Hero of the Country—the Homage of Chemists and Petrochemists 4

F. URSEANU, C. DRĂGHICI, F. DĂNILĂ

Synthesis of Intermediates and Dyestuffs Based on p-phenotidine 7

I. PREJMEREANU, G. RUS

1,3-Diarylpirazolinic Optical Bleaching Agents 13

I. HOGEA, M. CUCU, I. VLAD, C. TOMESCU, L. BARDAŞU

Characterization of the Oxidative Degradation Process of Polyoxyalkylates. I. Structure of Polyoxyethyleneoxypropylene-glycols and Modifications Induced by Temperature Made Evident by Absorption Spectrophotometry 19

M. CHIRICĂ, A. NICOLAU, M. ENĂCHESCU, E. MEROIU, B. ALBU, T. BOTA, N. I. IONESCU

Chemical Equilibrium and Kinetics of Formaldehyde Trimerization Reaction 23

D. BECHERESCU, I. LAZĂU

Use of Plasma at Titanium Nitrate Synthesis 27

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ, G. DRELCIUC

Decomposition of Calcium Carbonate with Ammonium Chloride. II. Influence of Kinetic Parameters on the Process Rate 31

S. POPOIU, E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. PÎRVULESCU, V. PROTOPOPESCU

Purification of Platinum Recovered from Used Catalysts 37

M. DINU

The Adsorption Mechanism of Metallic Cations on Ions Exchanging Resins 42

L. ONICIU, E. M. RUS, D. CONSTANTIN, F. CIOMOŞ

Zinc Electrodes for Alkaline Cells 48

O. FLOAREA, M. MIHAI

Mass Transfer in Nonstationary Regime from a Spherical Droplet to a Liquid with Viscous Flow 51

D. DOBRINESCU, C. PĂTRAŞCU

Optimization of a System for Heat Recovery from a Plant for Atmospheric and Vacuum Oil Distillation 55

O. VICOL, I. BERDAN

Separation and Quantitative Determination of Vanadium and Iron from Used Vanadium Catalysts 61

M. GAZA, M. BLEBEA, L. DAN, H. KOLCK, I. IANCULOV

Gas-chromatographic Method for Dozing Water from Methylethylcetone 65

L. SCHMIDT

Behaviour of Chrom Containing Steel from the Point of View of Resistance to Corrosion 68

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU

Removal of Some Aromatic Amines from Residual Waters. 74

BRIEF REPORTS

T. PALADE, M. NUŢIU

Use of Computer in Structural Analysis. II. Structure of Pentahydrate Nickel Cyanide 80

B. LEIBOVICI, M. PETROVEANU, M. LAZĂR, B. SEGAL

Determination of Flavonic Components from Gleditschia triacanthos 81

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Химики и нефтехимики отдают дань честь великому герою страны 4

Ф. УРСЯНУ, К. ДРЭГИЧ, Ф. ДЭНИЛЭ

Синтез промежуточных продуктов и красителей на основе п-фенитидина 7

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, Г. РУС

1,3-Диарилпиразолиновые оптические отбелители 13

И. ХОДЖА, М. КУКУ, И. ВЛАД, К. ТОМЕСКУ, Л. БЭРДАШУ

Характеристика процесса окислительной деградации полиоксиалкилатов. I. Структура полиоксиэтиленоксипропилен-гликолей и модификаций, возникающих под влиянием температуры, выявленных при помощи спектрофотометрии абсорбции 19

М. КИРКЭ, А. НИКОЛАУ, М. ЕНЭКЕСКУ, Е. МЕРОЮ, Б. АЛБУ, Т. БОТА, Н. И. ИОНЕСКУ

Химическое равновесие и кинетика реакции тримеризации формальдегида 23

Д. БЕКЕРЕСКУ, И. ЛАЗЭУ

Применение плазмы при синтезе нитрида титана 27

А. СЕП, К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ, Г. МИХЭИЛЭ, Г. ДРЕЛЬЧУК

Исследование процесса разложения карбоната кальция хлористым аммонием. II. Влияние кинетических параметров на скорость процесса 31

С. ПОПОЮ, Е. ДЖОРДЖЕСКУ, Ф. ЗЭЛАРУ, С. ПЫРВУЛЕСКУ, В. ПРОТОПОПЕСКУ

Исследования по очистке платины, рекуперированной из катализаторов, вышедших из употребления 37

М. ДИНУ

Механизм адсорбции металлических катионов на ионообменных смолах 42

Л. ОНИЧУ, Е. М. РУС, Д. КОНСТАНТИН, Ф. ЧОМОШ

Цинковые электроды для щелочных аккумуляторов 48

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Массопередача в нестационарном режиме от сферической капли к жидкости при вязком течении 51

Д. ДОБРИНЕСКУ, К. ПЭТРАШКУ

Оптимизация системы рекуперирования тепла на установке атмосферной и вакуумной дистилляции нефти 55

О. ВИКОЛЬ, И. БЕРДАН

Разделение и количественное определение ванадия и железа в ванадиевых катализаторах, вышедших из употребления 61

М. ГАЗА, М. БЛЕБЯ, Л. ДАН, Х. КОЛЬЦК, И. ЯНКУЛОВ

Газ-хроматографический метод дозировки воды в метилэтилкетоне 65

Л. ШМИДТ

Изучение поведения хромистых сталей с тогки зрения коррозионной стойкости 68

В. БРЫНЗОЙ, С. ШТЕРНБЕРГ, Л. АПЭТЯНУ

Изучение удаления некоторых ароматических аминов из сточных вод. 74

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. ПАЛАДЕ, М. НУЦЮ

Применение электронновычислителя в структурном анализе. II. Структура пентагидратного цианурата никеля 80

Б. ЛЕЙБОВИЧ, М. ПЕТРОВЯНУ, М. ЛАЗЭР, Б. СЕГАЛЬ

Определение флавоновых компонентов в Хледитектя трианаканос 81

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

* * *

Hohes Ehren der Chemiker und der Petrochemiker dem grossen Helden des Landes 4

F. URSEANU, C. DRĂGHICI, F. DĂNILĂ

Zwischenprodukte- und Farbstoffsynthesen auf Basis von Para-Phenotidin 7

I. PREJMEREANU, G. RUS

Optische Aufheller 1,3-Diaryl-pyrazolin 13

I. HOGEA, M. CUCU, I. VLAD, C. TOMESCU, L. BARDAŞU

Charakterisierung des oxydativen Abbauprozesses der Polyoxyalkylate. I. Struktur der Polyoxyethylenoxypropylenglykole und die durch Absorptionsspektrophotometrie beobachteten Veränderungen unter dem Temperatureinfluss 19

M. CHIRICĂ, A. NICOLAU, M. ENĂCHESCU, E. MEROIU, B. ALBU, T. BOTA, N. I. IONESCU

Das chemische Gleichgewicht und die Kinetik der Trimerisierungsreaktion des Formaldehyds 23

D. BECHERESCU, I. LAZĂU

Verwendung des Plasmas bei der Synthese des Titannitrids 27

A. SZÉP C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ, G. DRELCIUC

Untersuchung des Zersetzungsprozesses des Calciumcarbonats mit dem Ammoniumchlorid. II. Einfluss der kinetischen Parameter auf die Geschwindigkeit des Prozesses 31

S. POPOIU, E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. PÎRVULESCU, V. PROTOPOPESCU

Untersuchungen betreffend die Bereinigung des aus verwendeten Katalysatoren rückgewonnenen Platins 37

M. DINU

Der Adsorptionsmechanismus der Metallkationen auf Ionenaustauschharze 42

L. ONICIU, E. M. RUS, D. CONSTANTIN, F. CIOMOŞ

Zinkelektroden für Alkaliakkumulatoren 48

O. FLOAREA, M. MIHAI

Der Massenübergang im nicht-stationären Regym von einem sphärischen Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung 51

D. DOBRINESCU, C. PĂTRAŞCU

Optimierung eines Systems zur Rückgewinnung der Wärme aus einer Anlage für atmosphärische und Vakuumdestillation des Erdöls 55

O. VICOL, I. BERDAN

Trennung und quantitative Bestimmung des Vanadiums und des Eisens aus den verwendeten Vanadiumkatalysatoren 61

M. GAZA, M. BLEBEA, L. DAN, H. KOLCK, I. IANCULOV

Gaschromatographische Methode zur Dosierung des Wassers aus Methylethylketon 65

L. SCHMIDT

Die Korrosionsbeständigkeit der Chromstähle 68

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU

Untersuchung der Entfernungsmöglichkeiten einiger aromatischer Amine aus den Abwässern. 74

KURZBERICHTE

T. PALADE, M. NUŢIU

Verwendung des elektronischen Rechners in der Strukturanalyse. II. Struktur des Pentahydratnickelcianurats 80

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, M. LAZĂR, B. SEGAL

Bestimmung der Flavonkomponenten aus Gleditschia triacanthos 81

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

* * *

Au grand héros du pays—l'homage des chimistes et des pétrochimistes 4

F. URSEANU, C. DRĂGHICI, F. DĂNILĂ

Synthèses d'intermédiaires et de colorants à base de p-phénétidine 7

I. PREJMEREANU, G. RUS

Agents optiques de blanchiment 1,3-diarylepyrazoliniques 13

I. HOGEA, M. CUCU, I. VLAD, C. TOMESCU, L. BĂRDAŞU

Caractérisation du processus de dégradation oxydative des polyoxyalkylates I. Structure des polyoxyéthylenoxypropylèneglycoles et les modifications apparues sous l'influence de la température mise en valeur par spectrophotométrie d'absorption 19

M. CHIRCĂ, A. NICOLAU, M. ENĂCHESCU, E. MEROIU, B. ALBU, T. BOTA, N. I. IONESCU

Equilibre chimique et cinétique de la réaction de trimérisation du formaldéhyde 23

D. BECHERESCU, I. LAZĂU

Utilisation du plasma à la synthèse de la nitrure de titan 27

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ, G. DRELCIUC

Décomposition du carbonate de calcium avec le chlorure d'ammonium II. Influence des paramètres cinétiques sur la vitesse du processus 31

S. POPOIU, E. GEORGESCU, F. ZĂLARU, S. PÎRVULESCU, V. PROTOPOPESCU

Purification du platine récupéré des catalyseurs usés 37

M. DINU

Mécanisme d'adsorption des cations métalliques sur résines échangeuses d'ions 42

L. ONICIU, E. M. RUS, D. CONSTANTIN, F. CIOMOŞ

Electrodes de zinc pour accumulateurs alcalins 48

O. FLOAREA, M. MIHAI

Transfert de masse en régime non-stationnaire d'une goutte sphérique à un liquide en écoulement visqueux 51

D. DOBRINESCU, C. PĂTRAŞCU

Optimisation d'un système de récupération de la chaleur d'une installation de distillation atmosphérique et dans le vide du brut 55

O. VICOL, I. BERDAN

Séparation et détermination quantitative du vanadium et du fer des catalyseurs de vanadium usés 61

M. GAZA, M. BLEBEA, L. DAN, H. KOLCK, I. IANCULOV

Méthode gaz-chromatographique de dosage de l'eau de méthylecétone 65

L. SCHMIDT

Comportement des aciers à chrome de point de vue de la résistance à la corrosion 68

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU

Etude de l'élimination de quelques amines aromatiques des eaux résiduaires. 74

BRÈVES COMMUNICATIONS

T. PALADE, M. NUŢIU

Utilisation du calculateur électronique dans l'analyse structurale. II. Structure du cyanurate de nickel pentahydrate 80

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, M. LAZĂR, B. SEGAL

Détermination des composants flavoniques de Gleditschia triacanthos 81

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Omagiul chimiștilor și petrochimiștilor marelui erou al țării

Într-un vibrant consens de angajare revoluționară, de participare tot mai activă la înfăptuirea marilor obiective ale devenirii noastre istorice, într-o indestructibilă unitate și animați de sentimentul celei mai înalte mîndrii patriotice, alături de întregul nostru popor, comuniștii, toți oamenii muncii din industriile chimică și petrochimică aduc în aceste zile de ianuarie un fierbinte omagiu tovarășului Nicolae Ceaușescu, conducătorul partidului nostru, președintele țării ctitorul acestor decenii de aur.

Strîns unit în jurul partidului, al secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, poporul român a pășit într-un nou an de muncă, de activitate creatoare, dedicată înfăptuirii hotărîrilor Congresului al XIII-lea al partidului, în vederea realizării unei noi calități a muncii și vieții a trecerii României la un stadiu superior de dezvoltare.

Strălucita personalitate a secretarului general al partidului și-a pus amprenta inconfundabilă pe toate marile înfăptuiri și opțiuni ale prezentului și viitorului țării, împlinindu-i cu înflăcărare destinul și sporindu-i fără seamăn prestigiul pe harta lumii moderne.

La aniversarea zilei de naștere și a peste 50 de ani de amplă și intensă activitate revoluționară, omagiind personalitatea tovarășului Nicolae Ceaușescu, poporul nostru omagiază înalta conștiință revoluționară a comunistului care din fragedă tinerețe a înțeles să-și dăruiască întreaga putere de muncă și creație idealurilor de luptă ale clasei muncitoare și partidului ei revoluționar, a comunistului care conferă azi acțiunii, cuvîntului și prestigiului României — prin întreaga sa implicare creatoare în destinele lumii contemporane — dimensiuni fără seamăn.

Dezvoltarea multilaterală a țării — perfecționarea și modernizarea continuă a economiei naționale, lărgirea bazei proprii de materii prime și energie, creșterea prioritară a ramurilor industriale de înaltă tehnicitate, adîncirea continuă a democrației socialiste, odată cu înflorirea învățămîntului, științei, culturii — și, însumînd, toate marile opțiuni ale devenirii noastre socialiste se leagă indestructibil de spiritul novator, constructiv, vizionar al secretarului general al partidului, de excepționala sa receptivitate față de fenomenele și procesele specifice României, socialismului, epocii și lumii contemporane.

Președintele țării este prezent în fiecare operă a acestor ani de socialism, deoarece practic nu există domeniu de activitate asupra căruia puternica sa personalitate, gîndirea sa cutezătoare — pildă de bărbăție revoluționară — să nu-și fi pus amprenta.

Comuniștii, toți oamenii muncii care lucrează în unitățile chimiei și petrochimiei românești dau cea mai înaltă apreciere activității prodigioase și neobosite desfășurate cu clarviziune și spirit creator de către secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu — strălucit militant revoluționar și patriot înflăcărat, militant de frunte al mișcării comuniste și muncitorești internaționale —, rolului său decisiv în fundamentarea Programului partidului, în elaborarea și realizarea neabătută a politicii interne și externe a partidului și statului nostru, contribuției sale hotărîtoare la edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate în România, la creșterea puternică a prestigiului țării noastre pe arena mondială.

În cadrul vizitelor de lucru efectuate de-a lungul anilor în unitățile de cercetare, în combinatele și întreprinderile din industria chimică și petrochimică, tovarășul Nicolae Ceaușescu a orientat dezvoltarea industriei chimice și petrochimice, calitatea producției, a indicat și a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a cuceririlor științei în producție, ceea ce a ridicat eficiența muncii colectivelor noastre, și a făcut să dispunem în prezent de obiective și capacități de producție de înaltă productivitate.

Programele de dezvoltare elaborate din diferite etape ca urmare a clarviziunii științifice, patriotismului înflăcărat și încrederii în capacitatea poporului a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, au acordat un rol prioritar industriilor chimică și petrochimică în dezvoltarea economiei. Chimia împreună cu petrochimia a cunoscut un înalt dinamism, înregistrînd, în anii 1951—1982, un ritm mediu anual de creștere de 18%, comparativ cu 11,7% pe ansamblul industriei. Chimiștii și petrochimiștii se orientează ferm spre creșterea producției, diversificarea sortimentală și ridicarea parametrilor calitativi ai produselor, o mai bună folosire a materiilor prime și materialelor, în scopul satisfacerii cît mai depline a nevoilor economiei și al creșterii exportului.

În perioada anilor 1965—1985, industriile chimică și petrochimică au avut un ritm mediu anual de creștere de 13, respectiv 12,6%. Producția industrială realizată în anul 1985, față de 1965, a crescut de 9 ori în industria chimică și de 11 ori în industria petrochimică. În această perioadă au fost puse în funcțiune peste 1 200 noi capacități de producție, din care 615 în industria petrochimică și 597 în industria chimică.

S-au obținut sporuri importante la produsele de bază ale chimiei și petrochimiei, astfel: la amoniac de sinteză, de 15 ori, la îngrășăminte chimice, de 12 ori, la etilenă, de 36 ori, la cauciuc sintetic, de 7 ori, la fibre și fire sintetice, de 63 ori.

Nomenclatorul de export al industriei chimice și petrochimice, care se ridică la peste 700 de repere, s-a îmbogățit an de an cu noi grupe de produse, cu grad ridicat de prelucrare. În anul 1985, față de 1965, exportul a crescut de 33 ori, la medicamente, de 36 ori, la lacuri și vopsele, de 12 ori, la hîrtie, de peste 13 ori, la materiale plastice, rășini sintetice

în produse prelucrate, de 177 ori, la fibre și fire sintetice.

La progresul rapid al industriilor chimică și petrochimică în această perioadă pe care cu mîndrie patriotică o numim „Epoca Nicolae Ceaușescu", știința, cercetarea românească și-au adus o contribuție tot mai importantă, cunoscut fiind faptul că, aproape în întregime, tehnologiile aplicate în ultimele două cincinale constituie rezultatul activității institutului și laboratoarelor Institutului Central de Chimie.

Un rol hotărîtor în organizarea efectivă, concretă a cercetării chimice, a întregii cercetări științifice și învățămîntului, în materializarea conceptului de știință ca mijloc de producție revine tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent om de știință, prestigios savant de largă recunoaștere și prețuire internațională, luptător neobosit pentru transpunerea în viață a politicii interne și externe a partidului.

De o excepțională valoare este contribuția pe care tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a adus-o la fundamentarea, elaborarea și traducerea în viață a programelor naționale de cercetare științifică și de dezvoltare tehnologică și la coordonarea întregii activități de cercetare, activitate în care promovează în mod consecvent liniile directoare rezultate din Programul partidului și din documentele celui de-al XIII-lea Congres al partidului.

Realizările colectivelor de muncă din Institutul Central de Chimie reprezintă o contribuție importantă la dezvoltarea industriei chimice și petrochimice românești și la îmbogățirea patrimoniului științific. Tematica programului de cercetare științifică și tehnologică al Institutului Central de Cercetări Chimice cuprinde, în primul rînd, obiectivele prevăzute a fi soluționate din programele speciale coordonate de Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, programe care se referă la asigurarea necesarului de produse din specificul chimiei, pentru construcția de mașini, aeronautică, electronică și microelectronică, energie nucleară, noi surse de materii prime, valorificări de subproduse, precum și întreaga problematică ce vizează stabilirea tehnologiilor și procedeelor necesare dezvoltării capacităților de producție ale celor două ministere, în

vederea asigurării realizării sarcinilor prevăzute în cincinalul 1986—1990.

Numărul obiectivelor de cercetare la nivelul anului 1985 este cu peste 30% mai mare față de 1981. Unitățile de cercetare au dezvoltat în instalațiile proprii gama sortimentală de mic și mediu tonaj, obținînd peste 1200 de produse și sortimente de chimie fină, în acest fel reducîndu-se importurile conform programelor prioritare.

În conformitate cu indicațiile și orientările de înaltă competență primite permanent din partea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, în cincinalul 1986—1990, Institutul Central de Chimie își axează activitatea pe direcțiile principale stabilite de Congresul a XIII-lea, abordînd cu prioritate obiective de maximă însemnătate pentru economia națională: realizarea tehnologiilor și documentațiilor conform programului de dezvoltare a industriei chimice și petrochimice, reducerea importurilor de produse chimice, valorificarea superioară a materiilor prime, a materialelor recuperabile și refolosibile, reducerea consumurilor de materiale și energie, folosirea cu eficiență a unor tehnologii neconvenționale.

Avînd în vedere faptul că dezvoltarea capacităților de producție prevăzute pentru industria chimică și petrochimică în perioada 1986—1990 se va baza integral pe cercetarea și proiectarea proprie, că progresul tehnic va contribui la sporirea productivității muncii de peste două ori și la înnoirea substanțială a producției, consiliile științifice ale Institutului Central de Chimie și unităților componente au stabilit măsurile necesare pentru creșterea eficienței întregii activități de cercetare.

În domeniul prelucrării hidrocarburilor, cercetările vor fi concentrate pe realizarea de soluții economice privind utilizarea produselor grele, a țițeiurilor sulfuroase, valorificarea șisturilor bituminoase și a nisipurilor asfaltice, obținerea hidrocarburilor din cărbune cu putere calorifică inferioară, accentuarea gradului de chimizare a gazelor naturale, a gudroanelor de cocserie, a gudroanelor de lemn și a altor subproduse. Vor fi intensificate, de asemenea, cercetările pentru realizarea de catalizatori noi, care să asigure creșterea productivității muncii în procesele chimice, reducerea consumurilor materiale și energetice, chimizarea gazelor naturale și a cărbunelui, dezvoltarea tehnologiilor de obținere a hidrocarburilor sintetice, dezvoltarea biotehnologiilor. În strînsă concordanță cu programul de dezvoltare al economiei în actualul cincinal, cercetătorii își intensifică preocupările în vederea realizării de polimeri — materiale plastice, fibre și cauciucuri sintetice — cu performanțe superioare, extinderii utilizării tehnice a acestora.

Sarcinile ce revin industriilor chimică și petrochimică pe anul 1986 reprezintă materializarea gîndirii cutezătoare și a acțiunii pătrunse de spirit revoluționar și nestrămutată încredere în forțele creatoare ale poporului nostru a secretarului general al partidului și se concretizează în indicatori înalți, în deplină concordanță cu principiile noului mecanism economico-financiar, ale aplicării consecvente a cerințelor autoconducerii muncitorești și autogestiunii economice.

Oamenii muncii din industriile chimică și petrochimică sînt hotărîți să acționeze la toate nivelurile — minister, cercetare, centrale industriale, combinate și întreprinderi — pentru ca marile eforturi materiale, financiare și umane pe care statul nostru le-a investit în dezvoltarea chimiei și petrochimiei, îndeosebi în ultimele două decenii, să se concretizeze în rezultate tehnice și economice mai bune, în satisfacerea mai deplină cu produse chimice și petrochimice a cerințelor de dezvoltare generală a țării. În acest sens au fost stabilite măsuri pentru creșterea gradului de folosire a tuturor capacităților de producție, pentru valorificarea superioară a materiilor prime și a resurselor energetice, pentru accelerarea punerii în funcțiune a noi și importante capacități de producție, precum și pentru atingerea într-un timp mai scurt a parametrilor tehnico-economici proiectați.

Prevederile planului pentru perioada 1986—1990, izvorîte dintr-o profundă cunoaștere a raportului dintre cerințe și posibilități, din dorința nestrămutată de a ridica patria noastră pe o nouă treaptă de progres și civilizație, reflectă cu putere concepția președintelui Nicolae Ceaușescu — rezultat al împlinirii gîndirii sale novatoare cu studiul atent, prospectiv al acțiunii legilor obiective ale dezvoltării sociale, ale întregii evoluții a vieții internaționale. Secretarului general al partidului nostru îi revine marele merit de a ști să îmbine organic aceste elemente în condițiile contactului permanent cu masele de oameni ai muncii din țara noastră și ale consultării acestora în toate problemele care privesc amplificarea cerințelor de calitate, competitivitate, eficiență — factori calitativi ai strategiei dezvoltării economiei românești.

Comuniștii, toți oamenii muncii din industriile chimică și petrochimică se angajează ferm pentru îndeplinirea tuturor sarcinilor ce le revin în anul 1986 și în următorii ani din hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului, asigurînd instaurarea unui înalt spirit de disciplină muncitorească, pentru a spori contribuția chimiei și petrochimiei la dezvoltarea economiei naționale, la înflorirea și prosperitatea patriei noastre socialiste.

În această zi aniversară, gîndurile și sentimentele cele mai înălțătoare, de aleasă considerație și de profund respect, ale tuturor oamenilor muncii din industriile chimică și petrochimică se îndreaptă către tovarășul Nicolae Ceaușescu, către tovarășa Elena Ceaușescu, în semn de cald omagiu adus activității titanice pe care conducătorul iubit al partidului și statului nostru, o desfășoară pe plan intern și internațional, pentru ca patria noastră să fie tot mai puternică, tot mai bogată, să obțină noi și măreți înfăptuiri sub conducerea Partidului Comunist Român.

Spre binele și prosperitatea României de azi și de mîine, adresăm din toată inima secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, urări de viață lungă, multă sănătate și fericire, împreună cu tradiționalul „La mulți ani"!

FLORIAN URSEANU
CONSTANTIN DRĂGHICI
FLOREA DĂNILĂ

Sinteze de intermediari și de coloranți pe bază de *p*-fenetidină

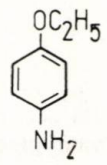
C.Z.. 547.564.4:667.212

Lucrarea descrie rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în scopul obținerii a trei intermediari pe bază de p-fenetidină, utilizată drept materie primă. Produsele obținute au servit la obținerea a opt coloranți azoici de dispersie pentru fibre poliesterice. Sînt prezentate analize spectrale și tinctoriale ale produselor sintetizate.

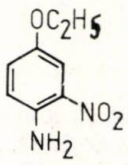
The work describes results of experimental research carried out with the purpose of synthetizing three intermediates by using p-phenetidine as starting material. The products were used to obtain eight azoic disperse dyes for polyester fibres. Spectral and tinctorial analysis of the obtained products are also presented.

В работе описаны результаты экспериментального исследования, проведенного с-целью получения трех промежуточных соединений на основе п-фенетидина. Полученные продукты использовались для получения восьми азокрасителей дисперсии для полиэфирных волокон. Представлены спектральные и красящие анализы синтезированных продуктов.

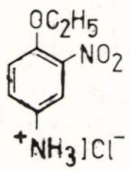
Obținerea unor intermediari și coloranți pe bază de materii prime existente în țară constituie o preocupare majoră a cercetării actuale. Lucrarea de față prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind valorificarea *p*-fenetidinei (1) în domeniul sintezei de intermediari pentru coloranți. Au fost sintetizați trei intermediari: 2-nitro-*p*-fenetidină (2); 3-nitro-*p*-fenetidină clorhidrat (3) și 5-acetilamino-*o*-fenetidină (4):



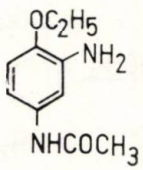
1



2

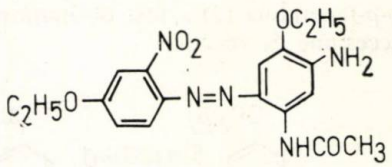


3

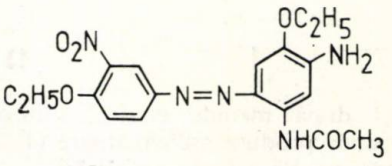


4

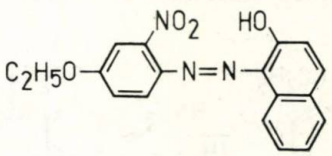
Intermediarii sintetizați au servit la obținerea unei serii de coloranți azoici:



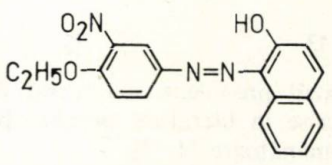
5



6

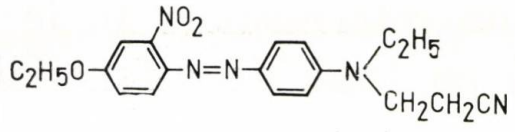


7

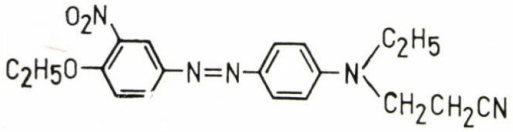


8

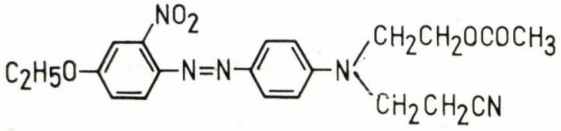
Dr. ing. FLORIAN URSEANU și ing. FLOREA DĂNILĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. CONSTANTIN DRĂGHICI, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Organică.



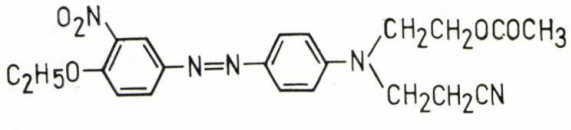
9



10



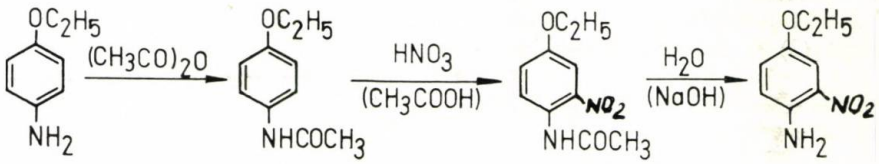
11



12

Obținerea intermediarilor

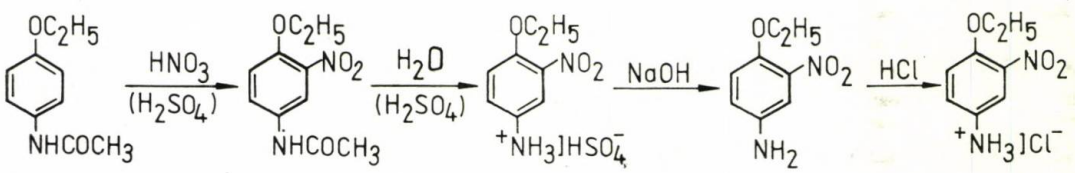
2-Nitro-*p*-fenetidina (2) a fost obținută prin următoarea succesiune de reacții:



1 13 14 2

S-a lucrat după metode clasice, utilizate pentru obținerea unor produse asemănătoare [1, 2], aducîndu-se unele modificări și completări.

3-Nitro-*p*-fenetidina clorhidrat (3) a fost obținută prin următoarea succesiune de reacții:



13 15 16 17 3

Ca și în cazul precedent, s-a lucrat după metode clasice, descrise în literatură pentru obținerea unor produse asemănătoare [1, 2].

5-Acetilamino-*o*-fenetidina (4) a fost obținută prin reducerea 3-nitro-N-acetil-*p*-fenetidinei (15) cu praf de fontă și apă, în prezență de acetat feros (catalizator). S-a lucrat după metode descrise în literatură pentru obținerea unor produse asemănătoare [2].

Obținerea coloranților

Coloranții azoici [5—12] au fost obținuți prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale intermediarilor (2) și (3) cu 5-acetiloamino-*o*-fenetidină (4), β-naftol, N-β-cianoetil-N-etilanilină și, respectiv, N-β-acetiloxietil-N-β-cianoetilanilină. S-a lucrat după metode clasice [3—5] descrise în literatură pentru obținerea unor produse asemănătoare.

Partea experimentală (rețete)

1. N-Acetilarea p-fenetidinei

La 110 g (101,2 ml; 1,078 moli) anhidridă acetică se adaugă în 15 min, sub agitare, 137 g (128,6 ml; 1 mol) *p*-fenetidină, temperatura amestecului ridicîndu-se pînă la circa 130°C, datorită exotermicității reacției. În continuare, se agită masa încă 0,5 h, la 130°C, pentru definitivarea reacției.

Pentru controlul sfîrșitului de reacție se ia o mică probă din masă, se amestecă cu gheață și apă, se acidulează cu soluție HCl (control cu *hîrtie roșu Congo*), apoi se adaugă o picătură de soluție diluată de $NaNO_2$ (0,1 n); trebuie ca amestecul să prezinte reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată* (datorită acidului azotos existent) și în contact cu soluție alcalină de *sare R* să nu apară o coloratie roșie (test pe o hîrtie de filtru).

Se scurge masa de reacție peste 1 500 g gheață în apă, sub agitare, avînd loc precipitarea N-acetil-*p*-fenetidinei. Se încălzește amestecul 10 min la 50°C, pentru hidroliza excesului de anhidridă acetică, apoi se răcește la 20°C, se filtrează, se spală precipitatul cu apă (1 l) pe filtru, se tasează și se usucă la 60°C. Se obțin 248 g turtă umedă și 174 g produs (13) uscat (*Rdt.* = 97,2%).

2. Nitrarea N-acetil-p-fenetidinei în acid acetic glacial

Se introduc 179 g (1 mol) N-acetil-*p*-fenetidină în 350 g (334 ml) acid acetic glacial, se răcește amestecul la 10°C (din exterior), apo ise adaugă încet (0,5 h),

sub agitare, un amestec format din 72 g (47,7 ml; 1,12 moli) acid azotic 98% şi 72 g (68,6 ml) acid acetic glacial, menţinînd temperatura masei de reacţie sub 15°C; treptat, suspensia iniţială (maronie) se fluidizează şi capătă o culoare galbenă. În continuare, se agită masa încă 0,5 h, la 20°C, pentru definitivarea nitrării, apoi se diluează cu 350 ml apă şi se filtrează, iar precipitatul se spală cu apă (1 l) pe filtru, se tasează şi se usucă la 70°C. Se obţin 300 g turtă umedă şi 195 g produs (14) uscat (*Rdt.* = 87%).

3. Dezacetilarea 2-nitro-N-acetil-p-fenetidinei

Turta umedă obţinută anterior (300 g), conţinînd 195 g (0,87 moli) compus (14), se agită 2h, la 80°C, cu o soluţie preparată din 54 g (1,35 moli) NaOH şi 500 ml apă; culoarea suspensiei se modifică din galbenă în portocalie.

Pentru determinarea sfîrşitului de reacţie, se ia o mică probă din masă, se răceşte, se filtrează, se spală precipitatul cu apă, apoi se introduce în soluţie diluată de HCl (circa 3%) şi se încălzeşte la 60°C; trebuie să rezulte o soluţie limpede de clorhidrat al aminei, prezenţa precipitatului indicînd N-acetilderivat în amestec.

Se răceşte suspensia la 20°C, se filtrează, se spală precipitatul cu apă (2,5 l) pe filtru pentru îndepărtarea alcalinităţii, se tasează şi se usucă la 70°C. Se obţin 240 g turtă umedă şi 151 g produs (2) uscat (*Rdt.* = = 95,4% faţă de compusul (14) şi 83% faţă de compusul (13).

4. Nitrarea 2-nitro-N-acetil-p-fenetidinei în acid sulfuric concentrat

Se introduc 179 g (1 mol) N-acetil-*p*-fenetidină în 855 g (464,6 ml) acid sulfuric 96%, menţinînd temperatura la 25—30°C prin răcire exterioară, se agită 0,5 h pentru solubilizare, apoi se răceşte soluţia la 2—5°C (într-o baie cu gheaţă) şi se adaugă în 5 h, sub agitare, 252,5 g amestec sulfonitric care conţine 67 g (1,063 moli) HNO_3, 120,5 g H_2SO_4 şi 65 g H_2O; temperatura masei nu trebuie să depăşească 5°C. După o agitare de încă 0,5 h la 5°C, pentru definitivarea reacţiei, se scurge masa peste 4 860 g gheaţă şi apă, obţinîndu-se o suspensie galbenă-verzuie care se filtrează, se spală precipitatul cu apă (2 l) pe filtru, se tasează şi se usucă la 70°C. Se obţin 587 g turtă umedă şi 179 g produs (15) uscat (*Rdt.* = 79,9%).

5. Dezacetilarea 3-nitro-N-acetil-p-fenetidinei şi prepararea clorhidratului de 3-nitro-p-fenetidină

Cele 179 g (0,799 moli) compus (15) obţinute anterior se introduc în 800 g (700 ml) soluţie H_2SO_4 20% şi se agită 3 h la 90°C; la răcire, precipită sulfatul de 3-nitro-*p*-fenetidină (16), care se filtrează şi se tasează. Precipitatul obţinut se suspendă, sub agitare în 336 g (300 ml; 0,84 moli) soluţie NaOH 10%, pentru punerea în libertate a aminei, care se prezintă ca un ulei; acesta se agită cu apă pentru spălare de săruri, se separă şi se tratează cu 200 g (182 ml; 1,095 moli) soluţie HCl 20%, sub agitare; precipită clorhidratul aminei, care se filtrează, se tasează şi se usucă la 50°C. Se obţin 143 g produs (3) (*Rdt.* = 81,9%) faţă de compusul (15) şi 65,4% faţă de compusul (13).

6. Reducerea 3-nitro-N-acetil-p-fenetidinei

Un amestec format din 1,4 l apă, 140 g praf de fontă şi 21 g (20 ml) CH_3COOH, se agită 15 min la fierbere pentru formarea acetatului feros (catalizator), apoi se adaugă în 1 h, la 95°C, sub agitare, 224 g (1 mol) 3-nitro-N-acetil-*p*-fenetidină, sub formă de turtă umedă (circa 734 g). În continuare, se agită masa încă 2 h la fierbere pentru definitivarea reducerii; în final, trebuie ca o picătură luată din masă şi pusă pe hîrtie de filtru să prezinte aureolă incoloră. Se răceşte apoi amestecul la 70°C şi se tratează cu soluţie Na_2CO_3 10% (circa 185 g; 168 ml) pînă la *p*H slab alcalin (sesizabil cu *hîrtie de turnesol)*. Se filtrează amestecul fierbinte (70—80°C), se spală nămolul de oxizi de fier cu 300 ml apă fierbinte, iar filtratele unite se evaporă prin încălzire la fierbere, pînă ce se ajunge la volumul de 400 ml; după răcire la 20°C se filtrează suspensia rezultată, iar precipitatul se tasează şi se usucă la 50°C. Se obţin 220 g turtă azotos umedă şi 175 g produs uscat (*Rdt.* = 90,2%).

7. Diazotare 2-nitro-p-fenetidină (2)

O cantitate de 182 g (1 mol) compus (2) se agită 3 h la 50°C, cu o soluţie preparată din 495 g (430 ml; 4,068 moli) acid clorhidric 30% şi 1,2 l apă, pentru formarea clorhidratului aminei, se răceşte la 0—5°C prin introducere de gheaţă şi se diazotează adăugînd sub agitare 234 g (192,7 ml; 1,014 moli) soluţie $NaNO_2$ 30%, astfel încît să existe în permanenţă acid în masă (control cu *hîrtie iodamidonată)*.

După 15 min de agitare se ia o mică probă din amestec şi se tamponează aciditatea prin adăugare de acetat de sodiu; nu trebuie să se observe formare de precipitat (diazoaminoderivat), semn că mai există amină nediazotată.

După terminarea diazotării se distruge excesul de acid azotos prin adăugare de soluţie de acid sulfamic.

8. Diazotare 3-nitro-p-fenetidină clorhidrat (3)

Se prepară soluţie de sare de diazoniu (4 l) din 218,5 g (1 mol) clorhidrat de 3-nitro-*p*-fenetidină (3), 372 g (323 ml; 3,057 moli) acid clorhidric 30% şi 1,3 l apă, după metoda descrisă la reţeta anterioară de diazotare a compusului (2).

9. Obţinerea colorantului (5) (2 → 4)

Se dizolvă 194 g (1 mol) compus (4) în 1 l CH_3COOH, se diluează cu 500 ml apă, se răceşte soluţia la 5°C prin introducere de gheaţă, apoi se adaugă în 0,5 h, sub agitare energică, soluţia rece de sare de diazoniu a compusului (2) preparată după reţeta *7*; după 10 min de la începutul adăugării soluţiei de diazoderivat, se adaugă, concomitent cu restul de soluţie de diazoderivat, 1 266 g (1150 ml; 3,08 moli) soluţie CH_3COONa 20%, pentru tamponarea aciditaţii. (În final, masa trebuie să nu mai prezinte reacţie pozitivă la limită pe *hîrtie roşu Congo)*. În continuare, se agită masa (circa 0,5 h) la 10°C pînă ce nu mai este diazoderivat în amestec (controlul se face prin atingere cu soluţie alcalină de *acid H* în aureola unei picături luată din masă şi pusă pe hîrtie de filtru; testul trebuie să fie negativ). Se filtrează suspensia, se spală precipitatul cu apă şi se tasează. Turta umedă conţine 310 g colorant (5) (*Rdt* = 80%).

10. Obţinerea colorantului (6) (3 → 4)

Colorantul (6) se obţine din soluţia sării de diazoniu a compusului (3), preparată după reţeta *8* şi 194 g

(1 mol) compus (4), lucrînd în condiţii asemănătoare cu cele descrise la reţeta anterioară. (*Rdt.* ≈ 80%).

11. Obţinerea colorantului (7) (2 → β-naftol)

La o soluţie de β-naftolat de sodiu, preparată din 146 g (1,014 moli) β-naftol şi 1 034 g (910 ml; 102 moli) soluţie NaOH 12% răcită cu gheaţă la 5°C, se adaugă în 0,5 h, sub agitare energică, soluţie rece de sare de diazoniu a compusului (2) preparată după reţeta 7, menţinînd temperatura masei sub 10°C prin introducere de gheaţă. După 0,5 h de agitare, cuplarea este terminată (nu mai este diazoderivat în amestec). Se filtrează suspensia, se spală precipitatul cu apă şi se tasează. Turta umedă conţine 303 g colorant (7) (*Rdt.* ≈ 90%).

12. Obţinerea colorantului (8) (3 → β-naftol)

Colorantul (8) se obţine din soluţia sării de diazoniu a compusului (3), preparată după reţeta *8* şi 146 g (1,014 moli) β-naftol, lucrînd în condiţii asemănătoare cu cele descrise la reţeta anterioară (*Rdt.* ≈ 90%).

13. Obţinerea colorantului (9) (2 → N-β-cianoetil-N-etil-anilină)

Se dizolvă 174 g (1 mol) N-β-cianoetil-N-etilanilină într-o soluţie preparată din 153 g (129,3 ml; 1,509 moli) acid clorhidric 36% şi 1 650 ml apă, se răceşte la 5°C prin introducere de gheaţă, apoi se adaugă în 0,5 h, sub agitare energică, soluţia rece de sare de diazoniu a compusului (2) (preparată după reţeta *7*) şi, concomitent, cu o oarecare intîrziere, soluţie de CH_3COONa 20% (1 880 g; 1 710 ml; 4,585 moli) pentru tamponarea acidităţii (în final, *p*H ≈ 4,5). Se agită masa 0,5 h la 10°C pentru definitivarea cuplării (nu mai este diazoderivat în amestec), apoi se filtrează suspensia rezultată, se spală precipitatul cu apă şi se tasează. Turta umedă conţine 330 g produs (*Rdt.* ≈ 90%).

14. Obţinerea colorantului (10) (3 → N-β-cianoetil-N-etilanilină)

Colorantul (10) se obţine din soluţia sării de diazoniu a compusului (3), preparată după reţeta *8* şi 174 g (1 mol) N-β-cianoetil-N-etilanilină, lucrînd în condiţii asemănătoare cu cele descrise la reţeta anterioară (*Rdt.* ≈ 90%).

15. Obţinerea colorantului (11) (2 → N-β-acetiloxietil-N-β-cianoetilanilină)

Colorantul (11) se obţine din soluţia sării de diazoniu a compusului (2), preparată după reţeta *7* şi 232 g (1 mol) N-β-acetiloxietil-N-β-cianoetilanilină, lucrînd în condiţii asemănătoare cu cele descrise la reţeta 13 (*Rdt.* ≈ 80%).

16. Obţinerea colorantului (12) (3→N-β-acetiloxietil-N-β-cianoetilanilină)

Colorantul (12) se obţine din soluţia sării de diazoniu a compusului (3), preparată după reţeta *8* şi 232 g (1 mol) N-β-acetiloxietil-N-β-cianoetilanilină, lucrînd în condiţii asemănătoare cu cele descrise la reţeta 13 (*Rdt.* = 80%).

Analize

1. *Analiza intermediarilor*

Pentru a putea fi analizaţi, intermediarii sintetizaţi au fost purificaţi prin recristalizare dintr-un solvent potrivit, apoi au fost înregistrate spectre de absorbţie în infraroşu (din pastilă KBr), cu ajutorul unui spectrofotometru cu dublu fascicul UR-20 Carl Zeiss-Jena (R.D.G.). Vibraţii de valenţă caracteristice ν [cm^{-1}]:

Compusul (2) (recristalizat din apă, p.t. = 118°C): 1 238 *m;* 1 342 s; 1 538 *i;* 1 597 *s;* 2 865 *s;* 2 928 *s;* 3 315 *s;* 3 428 *s.*

Compusul (3) (recristalizat din apă): 770 m; 827 *i;* 1 170 *f.i;* 1 370 *i;* 1 542 *f.i;* 1610 *i.*

Compusul (4) (recristalizat din benzen,): 1 235 *i;* 1 533 *f.i;* 1 630 *i;* 1 695 *f.i;* 2 900 *s;* 2 920 *s;* 3 390 *s;* 3 435 *i.*

(NOTĂ: *s* = slab, *m* = mediu, *i* = intens, *f.i.* = foarte intens).

2. *Analiza coloranţilor*

Coloranţii sintetizaţi au fost purificaţi dintr-un solvent potrivit: benzen (5) şi metanol (6—12). Au fost înregistrate spectre de absorbţie a coloranţilor din metanol, în ultraviolet şi vizibil, cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD UV-Viz şi s-au calculat coeficienţii de extincţie λ_{max}. Maximele

Tabelul 1

MAXIME DE ABSORBŢIE CARACTERISTICĂ A COLORANŢILOR

Colorantul	λ_{max}, nm	$\lg \varepsilon_{max}$	Colorantul	λ_{max}, nm	$\lg \varepsilon_{max}$
(5)	222	4,426	(9)	205	4,245
	250	4,430		225	5,017
	280	4,279		255	4,703
	358	3,978		265	4,734
	542	3,926		275	4,728
	568	3,978		285	4,591
				430	4,281
(6)	227	4,152	(10)	205	4,377
	290	3,923		225	5,048
	480	4,162		265	4,860
				275	4,865
				284	4,711
				286	4,718
				415	4,585
(7)	205	4,350	(11)	205	4,220
	225	5,305		225	4,970
	265	4,725		255	4,630
	275	4,946		265	4,699
	285	4,810		275	4,706
	415	3,925		285	4,560
	520	3,992		288	4,570
				415	4,503
(8)	205	4,226	(12)		
	225	5,094		205	4,026
	255	4,685		225	4,816
	265	4,695		255	4,577
	275	4,665		265	4,556
	285	4,527		275	4,563
	430	4,101		285	4,470
	475	4,136		400	4,186

de absorbție caracteristice λ_{max} și $\lg \varepsilon_{max}$ sînt prezentate în tabelul 1.

Coloranții obținuți (6—12) au fost aplicați pe fibre poliesterice în următoarele condiții de vopsire: concentrația de vopsire = 1 și 2% (față de materialul textil; coloranții au fost dizolvați în N,N-dimetilformamidă și suspendați în baia de vopsire care conține agent de dispersie); raport de flotă = 1:40; *p*H = 4—5; temperatura de vopsire = 130°C; timp de vopsire = 60 min; dispersil = 1 g/l. Vopsirile efectuate au fost supuse în final unui tratament reductiv (pentru îmbunătățirea rezistenței), în următoarele condiții: 2 ml/l soluție NaOH 32,5% 2 g/l $Na_2S_2O_4$, 1 g/l Romegal, 70°C, 20 min, raport de flotă = 1:40. Nuanțele rezultate pe mostrele vopsite sînt următoarele: (5) — roșie; (6) — portocalie; (7) — roșie; (8) — portocalie; (9) — portocalie; (10) — galbenă; (11) — portocalie; (12) — galbenă.

Analiza tinctorială a dus la concluzia că produsele care derivă de la diazoderivatul compusului (2) au nuanță mai închisă, rezistență la lumină și la sublimare (fixotest) mai scăzută în comparație cu produsele care derivă de la diazoderivatul compusului (3).

Concluzii

Produsele sintetizate necesită materii prime accesibile, iar metodele de lucru sînt relativ simple, lucrarea lărgind gama produselor azoice din domeniul coloranților de dispersie.

Bibliografie

1. SANIELEVICI, H. și URSEANU, F., „Sinteze de intermediari aromatici", vol. al 2-lea, Ed. Tehnică, București, 1983, p. 106.
2. SANIELEVICI, H. și URSEANU, F., „Sinteze de intermediari aromatici", vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1983, p. 304—306, 357—358.
3. URSEANU, F. și colab., Bul. Inst. Politehnic—București, **39**, nr. 4, 1977, p. 65.
4. FIERZ-DAVID, H. E. și BLANGEY, L., „Grundlegende Operationen der Farbenchemie", Ed. a VII-a, Wien, Springer Verlag, 1947.
5. * * * BIOS Final Reports, nr. 1548.

Intrat în redacție: 15. V. 1985

recenzii

E. CORDOȘ, C. MANOLIU: **Spectroscopia de absorbție și fluorescența atomică.** Ed. Academiei R.S.R., București, 1984, 176 pag.

Spectrometria de absorbție atomică este una dintre tehnicile de lucru care în ultimii 30 ani a pus la dispoziția cercetării și a producției metode de investigare de mare sensibilitate, precizie și exactitate pentru efectuarea determinărilor analitice.

În plus, selectivitatea ridicată și posibilitatea determinării urmelor de elemente din diferite probe au făcut ca această tehnică relativ tînără să fie solicitată în cele mai diverse ramuri.

Pătrunderea spectrometriei de absorbție atomică în aproape toate laboratoarele cu profil analitic a impus producătorilor de aparate perfecționarea acestora și adaptarea lor la cerințele solicitanților. Acest lucru cere însă, analistului un volum de cunoștințe teoretice dar și practice pentru ca îmbinîndu-le să poată soluționa problemele impuse.

Autorii lucrării au sesizat că pentru utilizarea corectă a aparatelor spectrale este necesar, în primul rînd, un volum minim de cunoștințe referitoare la aparatura și operațiile impuse de mersul analizelor spectrale.

În acest scop, autorii au îmbinat armonios prezentarea teoretică a tehnicilor de lucru cu cea a metodelor de lucru pe elemente, structurînd materialul în acest sens.

Principiile teoretice care stau la baza fenomenelor pe care le utilizează absorbția și fluorescența atomică sînt descrise în primul capitol. Reprezentarea proceselor ce au loc la introducerea soluției probei de analizat în flacără este completată cu date privind profilul liniilor spectrale de emisie și absorbție, care prin caracteristica denumită „semilărgimea liniei" definește sensibilitatea măsurătorilor, și coeficientul de absorbție, care este dependent de numărul de atomi absorbanți pe unitatea de volum.

În capitolul al 2-lea se face prezentarea sistematică și amănunțită a unui spectrometru, pe toate compartimentele sale. Se descriu detaliat sursele de radiație, lămpi cu catod cavitar și lampa cu catod cavitar de mare intensitate, insistîndu-se asupra principalelor caracteristici ale acestora, curent-tensiune și timp de încălzire, ca și lămpile cu descărcare în vapori și cu descărcare fără electrozi; de asemenea, se prezintă utilizarea laserului ca sursă de radiație.

Pentru obținerea populației de atomi liberi se folosesc procedee de atomizare cu flacără și fără flacără. Flacăra este mijlocul cel mai utilizat astăzi, ea constituind „cuva dinamică" în care se formează atomii liberi ai probei. Caracteristicile flăcării fiind cele ce decid reproductibilitatea și exactitatea analizelor, autorii le prezintă detaliat. De asemenea, se descriu arzătoarele, acele părți ale aparaturii care permit realizarea flăcării ca și introducerea probei în flacără.

Dispozitivele de izolare și selectare a lungimii de undă ca părți componente ce au rolul de a izola domeniul spectral de interes, eliminînd interferențele, și fotodetectorii ca receptori ai radiației sînt detaliate și caracterizate cu date constructive și funcționale.

Compartimentul privind prelucrarea și măsurarea semnalului electric este descris amănunțit, punînd în evidență semnificația raportului semnal/zgomot pentru sensibilitatea măsurătorilor.

În capitolul al 3-lea se prezintă tehnicile de lucru utilizate în practica analizei de absorbție și fluorescență atomică, insistînd asupra aducerii probei în soluție și a calibrării aparatului cu reactivi de puritate avansată. Datele sînt completate cu aparatul matematic necesar obținerii unor curbe de calibrare corecte.

Un loc important îl ocupă prezentarea standardelor utilizate pentru fiecare element de determinat, a interferențelor și erorilor ce pot afecta citirile.

Fiecare din cele 69 de elemente prezentate beneficiază de indicații privind condiții de lucru și liniile spectrale utile determinării lui corecte.

În ultimul capitol, se prezintă cîteva aplicații ale absorbției atomice în analiza apelor, a minereurilor și aliajelor, în biologie.

Dar toate datele furnizate de autori pot fi un adevărat ghid pentru aplicarea metodelor de lucru și în alte domenii. Prin alcătuirea sa, înaltul nivel științific al conținutului și bogatul material experimental prezentat, lucrarea este deosebit de utilă pentru toți utilizatorii de aparate de absorbție atomică. Ea completează o importantă lacună resimțită de analiștii din țara noastră, satisfăcînd cerința de material documentar și în acest domeniu.

MARIA GIURGINCA

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1986

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

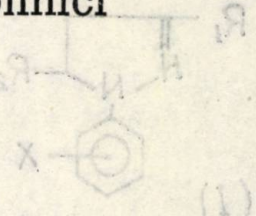
RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

OAN PREJMEREANU
GABRIELA RUS

Albitori optici 1,3-diarilpirazolinici



C.Z.: 677.827.3:547.772.2

Sînt prezentate date de literatură privind metodele de sinteză a albitorilor optici 1,3-diarilpirazolinici și principalii compuși ai acestei clase, în funcție de natura substituenților din nucleele aromatice. Au fost sintetizați 7 albitori optici de această structură, care au fost caracterizați din punctul de vedere al absorbției în UV cît și ca aplicare pe diferite suporturi textile, naturale sau sintetice. Grupele donoare de protoni (de tip COOH, SO_3H) în poziția meta a nucleului aromatic 1 duc la formarea unor structuri delocalizate, iar prezența acestora în poziția orto denaturează proprietatea de albitor optic. Se detașează în procesul de albire optică, prin comparație cu albitorii optici de structură stilbentriazinică, derivații substituiți în nucleul arilic 1 cu X=p—SO_3H pentru fibrele poliacrilonitrilice, lînă și poliamidice cît și X=p—COOH pentru poliamidă și acetat de celuloză.

Literature data are presented regarding the synthesis methods of 1,3-diarylpirazolinic optical bleaching agents and the main compounds of this class, function of the nature of the substituents from the aromatic nuclei; 7 optical bleaching agents having this structure were synthesized and characterized from the point of view of UV absorption and from the point of view of application on various natural or synthetic textile carriers. The protons donor groups (COOH, SO_3H type) in the position meta of the aromatic nucleus 1 lead to the formation of a delocalized structures and their presence in the ortho position alters the optical bleaching agent property. In the process of optical bleaching, the derivatives substituted in the arylic nucleus 1 are evidentiated by comparing them with stilbentriazinic structure optical bleaching agents, X=p—SO_3H for polyacrylonitrilic, wool and polyamidic fibers, as well as X=p—COOH for polyamide and celulose acetate.

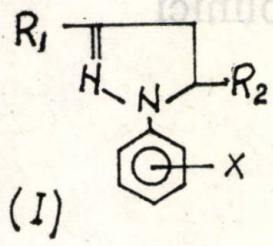
Описываются литературные данные о методах синтеза 1,3-диарилпиразолиновых оптических отбелителей, а также приводятся главные соединения этого класса в связи с природой заместителей в ароматическом ядре. Было синтезировано 7 оптических отбелителей этой структуры, которые характеризовались с точки зрения абсорбции в УФ, а также приложения на различные текстильные материалы, натуральные или синтетические. Протонодонорные группировки (типа COOH, SO_3H) в мета положении ароматического ядра I индукцируют образование делокализованных структур, а их присутствие в орто положении извращает свойство оптического отбелителя. Выделяется в процессе оптического белення, по сравнению с оптическими отбелителями стильбентриазиновой структуры, производные, замещенные а арилном ядре I X=p—SO_3H для полиакрилонитрильных, шерстяных и полиамидных волокон и X=p—COOH для полиамида и ацетата целлюлозы.

Fluorescența derivaților pirazolinici a fost pusă în evidență în 1893, constatîndu-se că numai derivații 1,3-diaril- și 1,3,5-triarilpirazolinici prezintă această proprietate, derivații 1-aril-3-alchilpirazolinici nefiind fluorescenți. Derivații 1,5-difenil-3-metilpirazolinici prezintă o fluorescență atît de slabă încît efectele nu sînt măsurabile [1].

Deși căile de sinteză a derivaților pirazolinici au fost stabilite în perioada 1887—1942, apariția primului albitor optic de această structură s-a realizat relativ tîrziu, în 1949, iar afirmarea acestei clase de albitori a avut loc în 1957 [2].

Chim. IOAN PREJMEREANU, Întreprinderea de Medicamente și Coloranți, „Sintofarm" — București.
Ing. GABRIELA RUS, Întreprinderea Chimică „Carbosin" — Copșa Mică.

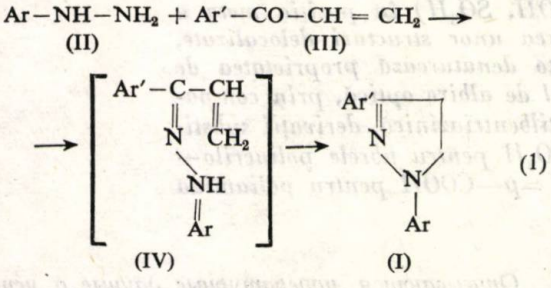
Derivaţii pirazolinici prezintă un sistem bogat de duble legături conjugate de următoarea structură:



(I)

în care R_1 este fenil sau fenil substituit iar R_2 este fie H, fie de tipul R_1. În cazul în care $R_2 = H$, derivaţii respectivi aparţin clasei albitorilor optici de tip 1,3-diarilpirazolinici.

Sinteza acestora se realizează aproape exclusiv pe baza reacţiei Fischer—Knoevenagel [1], existînd patru variante de sinteză, respectiv, condensarea fenilhidrazinelor (II) cu fenil-vinilcetone (III):



(II) (III) (IV) (I) (1)

cu clorura tris-(β-benzoil-etil)-aminelor (V), cu β-benzoil-etil-dimetilamine (VI) [3—9] şi cu β-clor-propiofenone (VII) [10—14]:

$(Ar'-CO-CH_2-CH_2)_3\,N\cdot HCl$ (V)

$Ar'-CO-CH_2-CH_2-NR_2$ (VI) $\qquad$ $Ar'-CO-CH_2-CH_2\,Cl$ (VII)

Stabilitatea fenilhidrazonei (IV) depinde de reactivitatea grupei $-CH=CH_2$ şi de natura substituentului Ar'. S-a observat că aceasta creşte în ordinea [24]:

$CH_3 < (CH_3)_2\,CH < (CH_3)_3C < C_6H_5 < C_6H_4\,CH=CH_2$ (para)

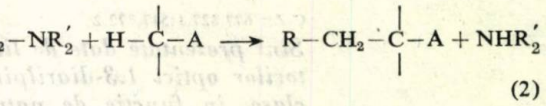
Se observă din examinarea indicaţiilor bibliografice că se aplică în mod curent doar variantele care folosesc la condensare β-benzoil-etil-dimetilamine (VI) şi β-clor-propiofenone (VII).

Condensarea fenilhidrazinelor (II) cu β-benzoil-etil-dimetilamine (VI), respectiv, bazele Mannich, se realizează în mediu de apă: alcool etilic, în raport 1:2 [7] pînă la 1:3 [3, 5, 6]. În funcţie de reactivitatea compuşilor (II) şi (VI), se poate lucra în diferite rapoarte molare, respectiv, cu exces de fenilhidrazină [5—13] sau cu exces de bază Mannich [4]. Se recomandă ca baza Mannich să fie adăugată în trepte [5, 6], reacţia de condensare definitivîndu-se la reflux timp de 3 h [4] pînă la 14 h [5, 6].

Agentul de condensare folosit este Na_2CO_3 sau K_2CO_3 [3—6, 8, 9]. După terminarea condensării, amestecul de reacţie se răceşte, se filtrează precipitatul, se spală cu apă pînă la absenţa reacţiei alcaline şi se usucă. Randamentele pot ajunge pînă la 96,5% [8].

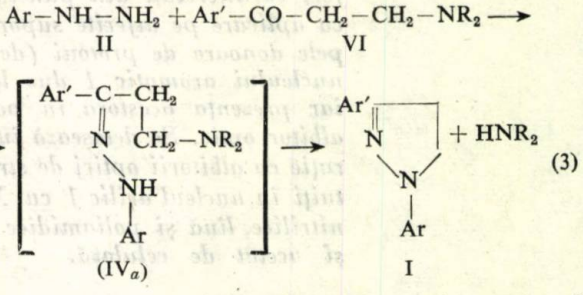
În varianta cu β-clor-propiofenonă (VII) condensarea are loc în alcool etilic, la reflux, utilizînd ca agent de condensare diferite baze ca bicarbonaţi, carbonaţi sau hidroxizi alcalini, piridină [8].

Prin analiza reacţiei de condensare, s-a constatat că aceasta are loc în două etape, respectiv, prin condensarea fenilhidrazinelor (II) cu grupa carbonil a bazei Mannich (VI), cu formarea unei hidrazone de tip (VI), urmată de condensarea intramoleculară a hidrazonei (IV_a). Această condensare intramoleculară are loc după reacţia generală de condensare a bazelor Mannich cu compuşii ce conţin hidrogen activ [15], conform reacţiei:



(2)

respectiv, în cazul derivaţilor pirazolinici:



II VI (IV_a) I (3)

Deoarece în practică se lucrează cu clorura bazei Mannich, apare necesitatea utilizării unui agent de condensare alcalin, în vederea formării hidrazonei active (IV_a).

Pe baza metodelor prezentate au fost sintetizaţi o serie de compuşi de tipul albitorilor optici 1,3-diarilpirazolinici (I), prezentaţi în tabelul 1.

Diferitele grupe *X*, *Y* grefate pe nucleele aromatice ale albitorilor optici pirazolinici conferă acestora afinităţi faţă de diverse suporturi textile şi rezistenţe specifice la diverşi factori externi.

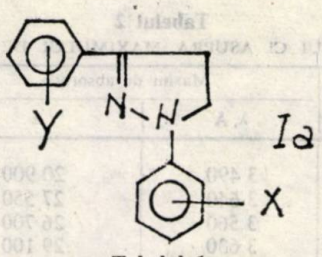
Produsele pirazolinice au o afinitate bună pentru mătase naturală şi lînă şi pentru fibre sintetice de tipul mătăsii acetat şi al poliamidei [30], prezentînd o fluorescenţă albastră-verzuie.

Introducerea unui atom de Cl în poziţia para a nucleului aromatic R_1, respectiv $Y = p-Cl$, provoacă o deplasare batocromă în spectrul UV, $\Delta\lambda = 50-150$ Å, faţă de compusul cu $Y = H$, aşa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 2 [3].

Acest efect este completat prin accentuarea fluorescenţei şi rezistenţelor specifice ale albitorilor optici.

Introducerea unei grupe sulfonice sau carboxilice duce la obţinerea unor derivaţi solubili în apă, de tipul coloranţilor acizi [31].

Prezenţa grupelor sulfonamidice şi alchil sulfonice, cît şi a derivaţilor acestora conferă produselor caracter de colorant de dispersie, fiind folosite la albirea acetatului şi triacetatului de celuloză, a fibrelor poliamidice şi poliacrilonitrilice. Aceste produse au rezistenţe superioare la spălare chimică şi casnică. Astfel, derivaţii cu $X = SO_2NH_2$ şi $Y = p-Cl$ se recomandă pentru albirea fibrelor poliamidice şi acrilice, $X = SO_2Me$ şi $Y = m$ şi $p-Cl$ pentru fibre poliacrilonitrilice,



Ia

Tabelul 1

PIRAZOLINE CU STRUCTURA (I) CUNOSCUTE ÎN LITERATURĂ

Nr. crt.	X	Y	Indicații bibliografice
1	*m*-F	H	[8]
2	*m*-Cl	H	[3,10]
3	*m*-Br	H	[8]
4	*p*-Cl	H	[3]
5	3,4-di-Cl; 3-CF_3; 3,5-di-Cl;	H	[8]
6	3-Cl-4-Me.		
	p-SO_2Me	H	[16]
7	*p*-SO_2NR,R_2	H	[17]
8	*o*-Cl, *o*-Br, *p*-Me, *p*-OMe	*m*-Cl	[18]
9	3-Br-4-Cl; 3-CF_3.	*p*-F	[8]
10	*m*-F	*p*-Cl	[8]
11	*m*-Cl	*p*-Cl	[3,5,6,10–19]
12	*m*-Br	*p*-Cl	[8]
13	3,5-di-Hlg; Hlg = FClBr	*p*-Cl	[8]
14	3,4-di-Cl	*p*-Cl	[8]
15	3-CF_3; 3-CF_3-4-Cl; 3-Cl-4-COOH	*p*-Cl	[8]
	3,5-diF-4-Me; 3,4-di-Cl-5-Me		
16	*p*-COOMe	*p*-Cl	[4,10,19]
17	*p*-SO_2Me	*p*-Cl	[18,30–32] [10,19–2]
18	*p*-SO_2NH_2	*p*-Cl	[10,11]
19	*p*-$SO_2CH_2CN_2Z$		
	Z = OH,Cl,NH_2,NHR,NR_2	*p*-Cl	[12]
	R = Me,Et		
20	*p*-$SO_2CH_2CH_2OH$	*p*-Cl	[12,21,22]
21	*p*-$SO_2CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$	*p*-Cl	[23]
22	*p*-$SO_2CH_2CH_2CONHR$	*p*-Cl	[24]
	R = $(CH_2)_n$ $N(CH_3)_2$		
23	*p*-$SO_2CH_2CH_2Z$	*p*-Cl	[13]
	Z = OH, SO_3R, OSO_3Na		
24	*p*-SO_2 Z	*p*-Cl	[7]
	Z = C_2H_5, CH_2Cl, CH_2CH_2W		
	W = NMe_2, CN, COOR		
25	*p*-$SO_2CH_2CH(SO_3Na)CH_2OH$	*p*-Cl	[14]
26	*p*-$SO_2(CH_2CH_2CN)CH_2CH_2CH_2NEt_2$	*p*-Cl	[17]
27	*p*-$SO_2CH_2CH_2SO_3H$	*p*-Cl	[22]
28	*p*-$SO_2NH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	*p*-Cl	[25]
29	*p*-$SO_2NH(CH_2)_2N(CH_3)_3SO_4CH_3$	*p*-Cl	[26, 27]
30	3-Cl-4Br; 3-CF_3	*p*-Br	[8]
31	Ar substituit cu Hlg.	3,4-di-Me	[8]
32	Ar substituit cu Hlg.	*p*-OMe	[8]
33	*p*-$SO_2(CH_2CH_2CN)CH_2CH_2CH_2NEt_2$	alchil inferior	[17]
		alcoxi inferior	
34	*p*-acid	*p*-C_6H_5	[3]
35	Ar substituit cu Hlg.	NHCOOR	[8]
		R = CH_3,C_2H_5,	
		C_3H_7,C_4H_9.	
36	Ar substituit cu Hlg.	$NHCOCH_3$	[8,28]
37	Ar substituit cu Hlg.	$NHCOCH_2C_6H_5$	[8]
38	Ar substituit cu Hlg.	$NHSO_2CH_3$	[3,8]
39	H	imidazoli	[29]
40	H	1-pirazoli	[29]
41	H	1-triazoli	[29]

iar $X = SO_2Et$ și $Y = p-F$ pentru acetat de celuloză [32, 33].

Se folosesc și amestecuri de derivați cu $X = H$, $m-Hlg$, $p-CF_3$, $p-CN$ și $Y=H$, care pot căpăta caracter cationic [34].

Pentru fibrele poliacrilonitrilice se recomandă derivați cu $X =$ esteri de tip $p-COOCH_2CH_2N^+ R_3A^-$ în care $A = -Cl$, $-CH_3SO_4$ și $Y = p-Cl$, care se combină cu fibrele poliacrilonitrilice ca și coloranții bazici, conferind acestora un grad de alb ridicat, dar sînt instabili la acțiunea cloritului de sodiu [31].

Pe lîngă albirea directă a diverselor tipuri de fibre, albitorii optici pirazolinici se utilizează și la condi-

Tabelul 2

INFLUENȚA SUBSTITUENTULUI CI ASUPRA MAXIMULUI DE ABSORBȚIE ÎN SPAȚIUL UV

Nr. crt.	X	Y	Maxim de absorbție		Maxim de fluorescență	
			λ, Å	ε	λ, Å	ε
1	H	H	3 490	20 900	4 700	44 000
2	H	*p*-Cl	3 640	27 550	4 750	72 000
3	*p*-Cl	H	3 560	26 700	4 680	65 000
4	*p*-Cl	*p*-Cl	3 630	29 100	4 710	94 000

ționarea detergenților [3—6, 8] [10, 35] și a săpunului [8, 9], ($X = p-COOH$, $Y = p-Cl$).

Partea experimentală

Continuînd investigațiile din domeniul albitorilor optici 1,3,5-triarilpirazolinici [36], s-au studiat influențele naturii și poziției substituentului *X*, în cazul derivaților 1,3-diarilpirazolinici, pentru $X = H$, COOH, COOMe și SO_3H, asupra proprietăților de albire optică, a afinității pe diverse suporturi de aplicare.

Sinteza 1,3-diarilpirazolinelor (I) s-a realizat prin condensarea arilhidrazinelor (II) corespunzătoare, cu β-benzoil-etildimetilamină (VI).

Arilhidrazinele (II) au fost obținute prin reducerea sărurilor de diazoniu ale aminelor corespunzătoare cu pirosulfit de sodiu în mediu acid [37], iar baza Mannich, respectiv, β-benzoil-etildimetilamină (VI) prin condensarea clasică între acetofenonă, formaldehidă și clorhidratul dimetilaminei în alcool etilic, la reflux, timp de 2 h. Reacția de condensare are loc cu exces de acetofenonă, separarea bazei Mannich realizîndu-se prin adăugare de acetonă la 0°C. Produsul filtrat, spălat cu acetonă și uscat la 40—45°C se obține cu randament $\eta = 68-72\%$ și p.t. = 138—141°C. Se purifică prin dizolvare în alcool etilic 95% cu precipitare cu acetonă, obținîndu-se un randament de purificare $\eta = 90\%$ și p.t. = 155—156°C.

Sinteza derivaților pirazolinici s-a realizat prin condensarea celor două componente în condițiile prezentate în tabelul 3.

După condensare, masa de reacție s-a acidulat la rece pentru formarea clorhidratului dimetilaminei rezultat în urma condensării, acesta putîndu-se îndepărta prin filtrare și spălare cu apă. Produsele brute au fost purificate, respectiv, sructura (VIII) prin recristalizare din EtOH iar (XI) prin extracție și spălări repetate cu apă.

După purificare, s-au obținut produsele cu caracteristicile din tabelul 4.

Produsele astfel obținute au fost analizate prin cromatografiere în strat subțire în condițiile prezentate și pentru structurile similare din clasa 1, 3, 5--triarilpirazolinelor [36]. Spectrele electronice au fost realizate în soluție $2 \times 10^{-3}\%$ cu un spectrofotometru Specord UV-vis Carl Zeiss Jena.

Rezultate și interpretare

Compușii sintetizați au fost caracterizați prin spectrele electronice și comportare tinctorială pe diverse suporturi de aplicare.

Spectrele electronice

Albitorii optici 1,3-diarilpirazolinici (VIII—XIV) prezintă în domeniul UV trei regiuni de absorbție maximă, λ_1, λ_2 și λ_3, regiuni specifice albitorilor optici

Tabelul 3

CONDIȚII DE SINTEZĂ A DERIVAȚILOR PIRAZOLINICI

Nr. crt.	Pirazolina	X	Moli II	Moli IV	Moli Na_2CO_3	Mediu de reacție	
						natura	volum, ml
1	VIII	H	0,16	0,1	0,15	EtOH	200
2	IX	*p*-COOH	0,13	0,1	0,37	EtOH	250
3	X	*m*-COOH	0,035	0,023	0,03	apă	200
4	XI	*p*-COOMe	0,095	0,063	0,17	EtOH	250
5	XII	*p*-SO_3H	0,13	0,1	0,37	EtOH	300
6	XIII	*m*-SO_3H	0,13	0,1	0,37	EtOH	250
7	XIV	*o*-SO_3H	0,13	0,1	0,37	EtOH	250

Tabelul 4

CARACTERISTICILE PIRAZOLINELOR (VIII—XIV)

Nr. crt.	Pirazolina	X	Masă moleculară	p.t., °C	η, %	Aspect
1	VIII	H	222	132—137	79,2	paiete albe
2	IX	*p*-COOH	266	181—183	70,4	paiete gălbui
3	X	*m*-COOH	266	190—200	50,6	paiete gălbui
4	XI	*p*-COOMe	270	188—193	32,6	pulbere cristalină albă
5	XII	*p*-SO_3H	302	—	82,1	paiete gălbui
6	XIII	*m*-SO_3H	302	—	77	paiete gălbui
7	XIV	*o*-SO_3H	302	—	74	paiete gălbui

Tabelul 5

VALORILE ABSORBȚIEI MAXIME ÎN SPECTRUL ELECTRONIC AL PIRAZOLINELOR (VIII—XIV)

Nr. crt.	Pirazolina	X	λ_1, Å	λ_2, Å	λ_3, Å
1	VIII	H	2 543	2 976	3 556
2	IX	*p*-COOH	2 354	—	3 639
3	X	*m*-COOH	—	—	3 555
4	XI	*p*-COOMe	2 462	3 030	3 723
5	XII	*p*-SO_3H	2 328	2 688	3 571
6	XIII	*m*-SO_3H	2 289	—	3 511
7	XIV	*o*-SO_3H	2 453	—	—

Tabelul 6

COMPORTAREA TINCTORIALĂ A PIRAZOLINELOR (VIII—XIV)

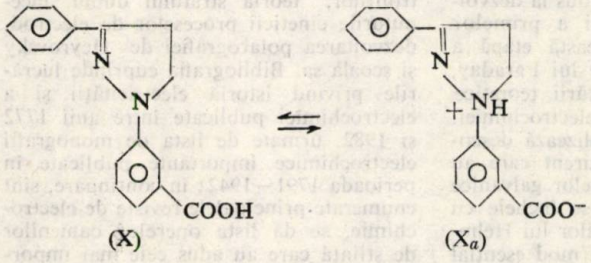
Nr. crt.	Agent de albire	Grad de alb pe suport				
		bumbac	acetat de celuloză	poliamidă	lînă	poliacrilonitril
1	Nealbit optic	81,4	71,9	79,7	58,7	74
2	VIII	58,6 *	53 *	44,8 *	34,2 *	49,6 *
3	IX	84,3	74,7	87	62,2	74,8
4	X	81,4	72	79,2	57	74,1
5	XI	82,2	73,7	76,8	59,7	74,8
6	XII	83	72,5	84,6	61,2	76
7	XIII	83,7	73,1	83,2	60,2	75
8	XIV	75,8 *	72,3	65	42,6	71
9	Stralex MED	87,0	74	81	60,6	72,3

* Îngălbenește

de această structură [50] cît și de structură stilbentriazinică [39]. Valorile λ_1, λ_2 și λ_3 în cazul compușilor studiați sînt prezentate în tabelul 5.

Se observă că prezența în poziția para a substituenților atrăgători de electroni provoacă deplasări batocrome puternice, datorită efectului de complementaritate. Astfel, pentru structura (IX), ($X = p-$COOH) $\Delta\lambda = +83$Å; (XI), ($X = -p-$COOMe) $\Delta\lambda = +167$Å iar pentru (XII), ($X = p-SO_3H$) $\Delta\lambda = +15$ Å.

În poziția meta, substituenții —COOH și $-SO_3H$ provoacă, spre deosebire de cazul derivaților 1,3,5-triarilpirazolinici, deplasări hipsocrome, respectiv, pentru compusul (X): $\Delta\lambda = -1$ Å și pentru (XII): $\Delta\lambda = -45$ Å. Aceste deplasări anormale se atribuie posibilității formării unor structuri delocalizate de tipul (X_a), (respectiv, XIII_a):



(X) (X_a)

favorizate de creșterea densității electronice la atomul de carbon al nucleului aromatic de care se leagă atomul de azot datorită substituenților de ordinul II —COOH și SO_3H. În acest fel, electronii neparticipanți ai atomului de azot sînt stabilizați scăzînd astfel tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ din zona analizată a spectrului.

În cazul derivatului (XIV), ($X = o-SO_3H$), se observă dispariția absorbției în regiunea λ_3, caracteristică pentru albitorii optici, efect atribuit formării unei legături de hidrogen intramoleculare.

Comportare tinctorială

Albitorii optici 1,3-diarilpirazolinici (VIII—XIV) au fost testați și din punctul de vedere al afinității pe diferite suporturi de aplicare, realizîndu-se și măsurători ale gradului de alb, cu observația că acestea constituie doar valori orientative.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 6, în comparație cu un derivat stilbentriazinic clasic, respectiv, Stralex MED [39].

Se observă imediat că pe fibre celulozice (bumbac) acești albitori nu prezintă performanțe comparative cu cei din clasa stilbentriazinelor, efecte medii avînd doar compușii (IX), ($X = p-$COOH) și (XIII), ($X = m-SO_3H$). Pe poliamidă, fibră pentru care se recomandă produsul Stralex MED, dau rezultate foarte bune derivații (IX), ($X = p-$COOH); (XII), ($X = p-SO_3H$) și (XIII), ($X = m-SO_3H$). Pe acetat de celuloză superior Stralex-ului MED este doar compusul (IX), ($X = p-$COOH) rezultate bune dînd însă și compusul (XI), ($X = p-$COOMe). Pe lînă, material dificil de albit cu albitori optici, rezultate medii oferă derivatul (XII), ($X = p-SO_3H$) și, în special, (IX), ($X = p-$COOH). Pe fibrele poliacrilonitrilice, se impun acești derivați, ei fiind, în general, net superiori derivatului stilbentriazinic. Cele mai bune rezultate le oferă tot compușii (IX), ($X = p-$COOH) și (XI), ($X = p-$COOMe) și, în special, cei cu grupe sulfonice (XII), ($X = p-SO_3H$) și (XIII), ($X = m-SO_3H$).

Concluzii

În lucrare sînt prezentate date privind sinteza şi caracterizarea unor albitori optici de tipul 1,3-diarilpirazolinic. Au fost sintetizaţi un număr de 7 albitori optici de această structură, care au fost caracterizaţi din punctul de vedere al absorbţiei în UV cît şi ca aplicare pe diferite suporturi textile de tip natural sau sintetic. S-a constatat că prezenţa unor grupe donoare de protoni în poziţia meta a nucleului aromatic legat de atomul de azot al ciclului pirazolinic conduce la formarea unor structuri delocalizate, iar prezenţa acestora (respectiv, SO_3H) în poziţia orto a aceluiaşi ciclu denaturează proprietatea de albitor optic. Se detaşează, cu importanţă practică, structura cu $X = p\text{-}SO_3H$, pentru fibrele poliacrilonitrilice, lînă şi poliamidă, cît şi $X = p\text{-}COOH$ pentru poliamidă şi acetat de celuloză.

Bibliografie

1. VENKATARAMANN, K., „The Chemistry of Synthetic Dyes", V. Acad. Press, New York—London, 1971, p. 612.
2. ZWEIDLER, R., S.V.F., **6**, 1964, p. 404.
3. * * * Brevet Anglia, nr. 1114846, 1965.
4. * * * Brevet Anglia, nr. 883826, 1961.
5. HAUSERMANN, H. şi RASENBERGER, S., Brevet S.U.A. nr. 3357988, 1967.
6. * * * Brevet Olanda, nr. 6506722, 1965.
7. * * * Brevet Belgia, nr. 629875, 1963.
8. * * * Brevet Anglia, nr. 1114848, 1965.
9. ACHISANO, R., BELLOTI, A. şi COGHI, E., Ann. Chim. **54**, nr. 11, 1964, p. 1 104.
10. * * * Brevet Franţa, nr. 1484949, 1967.
11. NOLL, B., KEIL, S., CHMELL, G., REIBIG, W., BERGT, G., ESSBACH, G. şi MEISSNER, G., Brevet R.D.G. nr. 100949, 1973
12. POSSDANET, A. H., ROUSSOUS, M. P. J. şi DUTHEIL, J. Brevet Franţa, nr. 1486099, 1968.
13. * * * Brevet Belgia, nr. 63167, 1963.
14. PATSCH, M. şi HETICHE, A., Brevet R.F.G., nr. 125359, 1978.
15. BĂRBULESCU, N., BĂRBULESCU, E. şi GREFF, C., „Reacţii ale compuşilor organici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972, p. 334.
16. * * * Brevet Belgia, nr. 629875, 1963.
17. * * * Brevet R.F.G., nr. 2827749, 1979.
18. WEBER, F., BROSCHA, K., SEEDORF, C. şi RINOW, A., Monatsh, Chem., **100**, 1969, p. 1 924.
19. * * * Brevet Olanda, nr. 6608916, 1966.
20. * * * Brevet Elveţia, nr. 415535, 1967.
21. * * * Brevet Belgia, nr. 609589, 1964.
22. * * * Brevet Franţa, nr. 1354629, 1964.
23. * * * Brevet Franţa, nr. 1449163, 1966.
24. * * * Brevet Elveţia, nr. 602660, 1971.
25. * * * Brevet S.U.A., nr. 3135742, 1962.
26. * * * Brevet Belgia, nr. 906960, 1979.
27. * * * Brevet S.U.A., nr. 3131079, 1961.
28. * * * Brevet Franţa, nr. 1453061, 1966 .
29. LIN, J., RIVETT, D. E. şi WILSHIRE, J. F. K., Aust. J. Chem., **30**, nr. 3, 1977, p. 629.
30. EMELIANOV, A. G. şi RASKINA, I. H., „Înălbitori optici şi aplicarea lor industrială", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979, p. 40.
31. GÜNTHER, H., Text. Veredl., **4**, 1969, p. 304.
32. ZUBANOVA, T. P. şi PEREYASLOVA, D. G., Monocrist. St. Sintl. Org. Lyuminofory, **5**, 1969, p. 115., Chem. Abstr. **74**, 141629.
33. CLOVIS, J., ECKELL, A., HUISGEN, R., SUSTMANN, R., WALLBILLCH, G. şi WEBERNDOERFER, V., Ber, **100**, nr. 5, 1967, p. 1 593.
34. * * * Brevet Elveţia, nr. 425710, 1964.
35. * * * Brevet Austria, nr. 260924, 1965.
36. PREJMEREANU, I. şi CÎMPEANU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 10, 1985, p. 894.
37. SANIELEVICI, H. şi URSEANU, F., „Sinteze de intermediari aromatici", **II**,, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p. 129.
38. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V. şi IVAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 5, 1983, p. 403.
39. DOMIDE, A., MIHIŞ, B., PREJMEREANU, I., STOENESCU, C. şi BONDRIC, C., Brevet R.S.R. nr. 77400, 1979.

Intrat în redacţie: 30. I. 1985

recenzii

L. DUNSCH: Geschichte der Elektrochemie Ein Abriss. **Istoria electrochimiei. Scurtă prezentare.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, 154 pag.

În etapa actuală de dezvoltare a industriei chimice, cînd o serie de produse chimice de bază şi de mare tonaj, cum ar fi produsele clorosodice, sau de metale pure, ca aluminiul, se obţin cu ajutorul tehnologiilor electrochimice, nu este lipsită de interes cunoaşterea, fie şi numai în linii mari, a istoriei dezvoltării a acestui domeniu al chimiei şi chimiei fizice. În lucrarea recenzată, limitată la un volum redus, se face o încercare de a prezenta istoria electrochimiei de la începuturile ei şi aproximativ pînă în anul 1940, considerîndu-se că materialul mai nou face încă parte din monografiile folosite în mod curent. Actualitatea lucrării recenzate reiese şi din faptul că ultima carte referitoare la dezvoltarea electrochimiei a apărut acum 75 de ani, ea aparţinînd lui Ostwald. Începuturile electrochimiei nu se pot situa foarte precis în timp. Ca un fapt interesant, în lucrare se arată că acum aproximativ 50 de ani pe teritoriul Irakului arheologii au găsit fragmente ale unor monocelule galvanice, care datează din perioada cuprinsă între 250 î.e.n. pînă la 250 e.n. După cum se arată în lucrare, însă, încă nu se dispune de date care ar putea face legătură între descoperirea de mai sus şi dezvoltarea ulterioară a electrochimiei, strîns legată de progresul cunoştinţelor despre electricitate din ultimele 3—4 secole.

În prima parte a cărţii, se trec în revistă începuturile ştiinţei despre electricitate, subliniindu-se descoperirile de importanţă deosebită, ca, de exemplu, descoperirea buteliei de Leyda, formularea legii lui Coulomb, lucrările lui Benjamin Franklin şi altele. Ca prima etapă de dezvoltare a electrochimiei, se consideră lucrările din secolul al XVIII-lea, care au demonstrat efectele chimice ale electricităţii statice, ca, de exemplu, oxidarea metalelor provocată de scîntei electrice, urmate de cunoscutele experimente ale lui Galvani privind efectele fiziologice ale electricităţii şi apoi de lucrările lui Volta, care au dus la dezvoltarea teoriei electrolizei şi a primelor aplicaţii ale acesteia. Această etapă a fost încununată de lucrările lui Faraday, care au pus bazele cercetării teoretice şi aplicate în domeniul electrochimiei. În capitolul al 2-lea, se analizează descoperirea noilor surse de curent care au dus la construirea elementelor galvanice şi a bateriilor; capitolul se încheie cu o scurtă descriere a lucrărilor lui Helmholtz care au contribuit în mod esenţial la dezvoltarea teoretică a electrochimiei. În capitolul al 3-lea se arată cum, la sfîrşitul secolului trecut, chimia fizică şi electrochimia din cadrul acesteia devin discipline de sine stătătoare, ceea ce stimulează dezvoltarea lor şi face posibilă apariţia unor idei de mare importanţă, cum a fost teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius, sau cunoştinţele despre potenţialele de electrod. În aceeaşi perioadă, electrochimia începe să fie aplicată în industrie, întîi pentru rafinarea argintului şi a cuprului; urmează electroliza cu diafragmă a clorurilor de metale alcaline şi obţinerea electrochimică a aluminiului, care a determinat posibilităţile actuale de utilizare a acestui metal cu însemnătate practică deosebită. În continuare, se arată dezvoltarea rolului şi producţiei de elemente galvanice şi baterii, precum şi primele aplicaţii ale metodelor electrochimice în chimia analitică. În ultimul capitol, intitulat „Teoria electroliţilor şi elaborarea principiilor cineticii proceselor de electrod" se trec în revistă etapele dezvoltării electroliţilor, teoria stratului dublu, începuturile cineticii proceselor de electrod, dezvoltarea polarografiei de Heyrovsky şi şcoala sa. Bibliografia cuprinde lucrările privind istoria electricităţii şi a electrochimiei publicate între anii 1772 şi 1982, urmate de lista de monografii electrochimice importante publicate în perioada 1791—1942; în continuare, sînt enumerate principalele reviste de electrochimie, se dă lista operelor oamenilor de ştiinţă care au adus cele mai importante contribuţii în domeniul discutat, inclusiv reeditarea acestora, urmată de lista unor lucrări care prezintă interes special.

Este neîndoielnic că această carte va trezi interesul specialiştilor în domeniul electrochimiei şi al celor interesaţi de istoria ştiinţei.

TAMARA AMBRUŞ

IOAN HOGEA
MARIANA CUCU
IULIU VLAD
CONSTANTINA TOMESCU
LIVIA BĂRDAȘU

Caracterizarea procesului de degradare oxidativă a polioxialchilaților

I. Structura polioxietilenoxipropilenglicolilor și modificările apărute sub influența temperaturii, evidențiate prin spectrofotometria de absorbție

C.Z.: 678.644.142:66.092

Se descrie spectrul de absorbție în infraroșu, ultraviolet și vizibil pentru polioxietilenoxipropilenglicolul cu masa moleculară de aproximativ 1 300 și se stabilesc principalele modificări în spectrul de absorbție al produsului la temperatura de 180°C, în prezența oxigenului molecular atmosferic, timp de 13 ore.

The paper describes the infrared, ultraviolet and vizible absorption spectra for polyoxyethyleneoxypropileneglycol with a molecular mass of about 1 300 and presents the main modifications in the absorption spectrum of the product at the temperature of 180°C in the presence of atmospheric molecular oxygen, for 13 hours.

В работе описывается спектр абсорбции в ИК УФ и видимой областях для полиоксиэтиленоксипропиленгликоля с молекулярной массой приблизительно 1300 и устанавливаются главные изменения в спектре абсорбции продукта, выдержанного при температуре 180°C, в присутствии молекулярного кислорода воздуха в течение 13 часов.

Polioxietilenoxipropilenglicolii sînt substanțe organice care se obțin prin reacția de condensare a polioxipropilenglicolilor cu oxid de etilenă, folosind drept catalizatori hidroxizii metalelor alcaline.

Structura produșilor obținuți este de forma:

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_{\overline{n}}-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_{\overline{p}}-(CH_2-CH_2-O)_{\overline{n}}-H$$

în care $n+m \simeq 6$ moli, iar $p \simeq 17$ moli.

Avînd în vedere că produsul se utilizează la prepararea reactivilor de uz foto, se impune un grad înalt de puritate și o bună stabilitate în timp. Pentru găsirea unor stabilizatori potriviți, în vederea păstrării proprietăților utile și extinderii perioadei de folosire a produsului, este necesar să se cunoască mecanismul reacțiilor de degradare oxidativă.

Dintre factorii mediului, care pot influența procesul de degradare, cei mai importanți sînt temperatura și radiațiile ultraviolete. În prezența oxigenului molecular din atmosferă, sînt generate procese de degradare oxidativă.

Nadeau și Siggio [1] arată că spectrul în infraroșu al compușilor de tip bloc-polimeri, formați din polioxietilenă și polioxipropilenă, este o însumare a spectrelor blocurilor componente.

Hummel, Chakhovskoy, Philpotts și Price [2—5] descriu spectrele de absorbție în infraroșu a unor substanțe polioxialchilice lichide și solide.

Dr. fiz. IOAN HOGEA, chim. MARIANA CUCU, ing. chim. IULIU VLAD, fiz. CONSTANTINA TOMESCU și chim. LIVIA BĂRDAȘU, ICECHIM — București, Secția de Cercetare — Brazi.

Pe baza datelor de literatură [1—12] precum și a rezultatelor experimentale obținute în această lucrare, se descrie spectrul de absorbție în infraroșu și ultraviolet a polioxietilenoxipropilenglicolului cu masa moleculară de aproximativ 1 300. De asemenea, se prezintă unele modificări structurale apărute sub influența temperaturii în prezența oxigenului molecular din atmosferă.

Partea experimentală

Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat în domeniul 4 000—400 cm^{-1} cu un spectrofotometru Specord IR — 1975 utilizînd o cuvă cu ferestre de KBr, cu grosimea stratului absorbant de 0,01 mm. Spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil s-au înregistrat cu un spectrofotometru Hitachi de tip EPS-3, utilizînd cuve de cuarț cu grosimea stratului absorbant de 1 cm. Avînd în vedere că la înregistrarea spectrelor de absorbție nu s-au utilizat solvenți, nu au fost necesare cuve de compensare în fasciculul de referință.

În figurile 1, 2 și 3, spectrele (a) reprezintă spectrele de absorbție în domeniile infraroșu, ultraviolet și, respectiv, vizibil pentru produsul inițial netratat termic.

Pentru evidențierea unor modificări care apar în structura polioxietilenoxipropilenglicolului sub influența temperaturii, o probă a fost expusă la temperatura de 180°C, în prezența oxigenului atmosferic, timp de 13 h. S-a înregistrat apoi spectrul de absorbție în infraroșu (4 000—400 cm^{-1}) după 13 h de expunere în condițiile arătate anterior (fig. 1, b). Spectrele de absorbție în domeniile ultraviolet și vizibil s-au

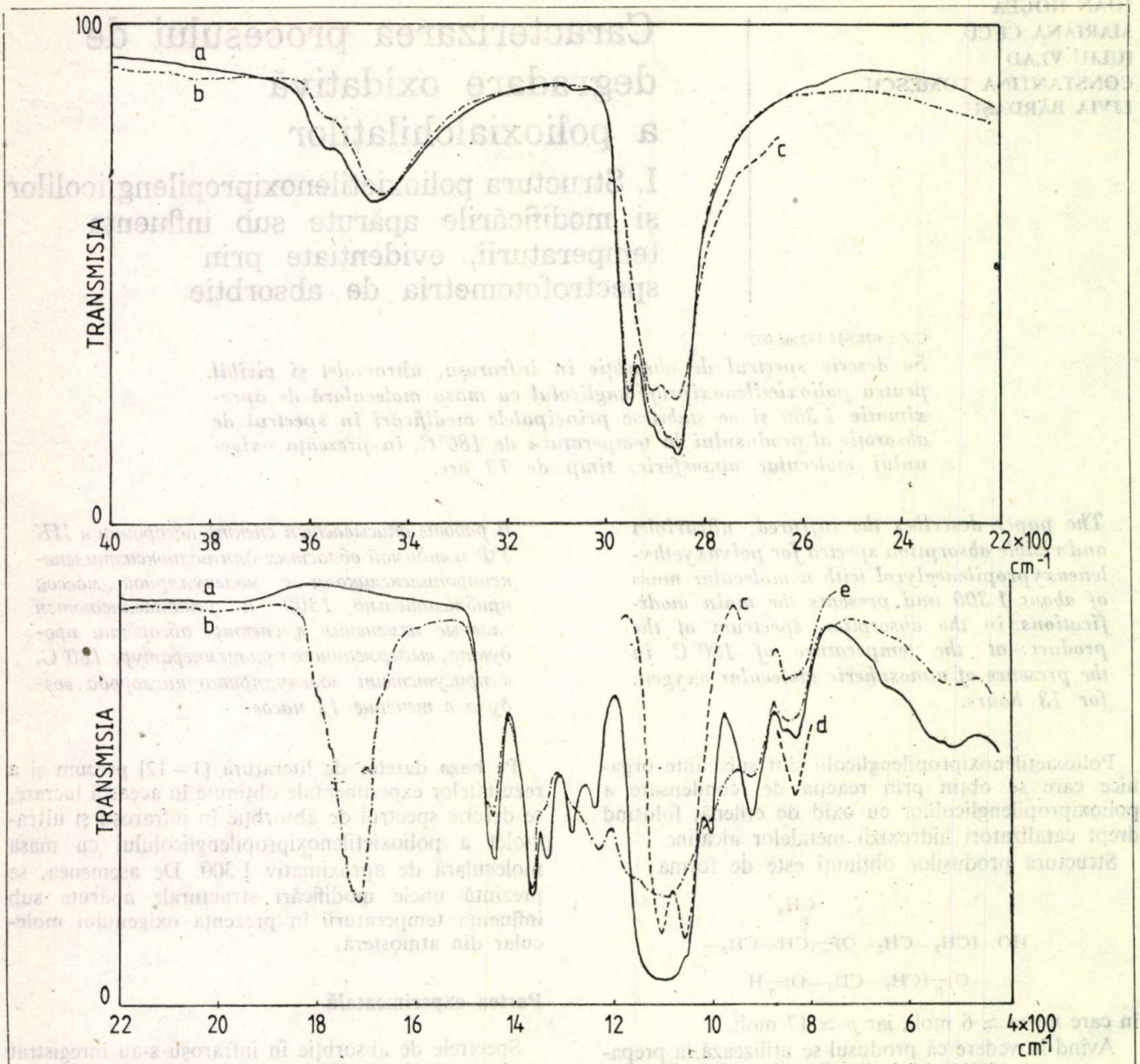


Fig. 1. Spectrul de absorbție în infraroșu pentru polioxietilenoxipropilenglicol (M ≃ 1300): *a* — netratat termic; *b* — tratat termic; *c* — trietilenglicol; *d* — polioxipropilenglicol; și *e* — polipropilenglicol.

înregistrat după o oră de expunere (fig. 2, b și, respectiv, 3, b) și după 13 h de expunere (fig. 2, c și, respectiv, 3, c).

Rezultate și discuții

Spectrul de absorbție în infraroșu (fig. 1, a) pune în evidență elementele structurale ale moleculei de polioxietilenoxipropilenglicol.

Grupa C—O—C prezintă două benzi de absorbție, una la 1 115 cm^{-1} și una la 933 cm^{-1}, datorate vibrațiilor de alungire antisimetrică și, respectiv, simetrică.

Vibrația de alungire a legăturii C—O din grupa C—OH generează o bandă de absorbție la 1 070 cm^{-1}. Intensitatea benzii de absorbție scade odată cu creșterea masei moleculare. În figura 1, se prezintă această bandă de absorbție pentru trietilenglicol (curba *c*). Se constată că, în timp ce în molecula

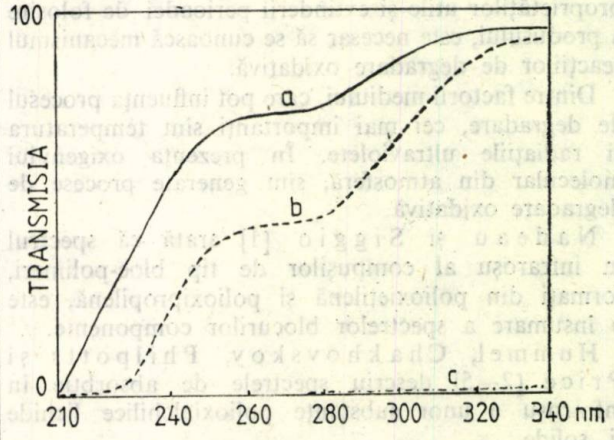


Fig. 2. Spectrul de absorbție în ultraviolet pentru polioxietilenoxipropilenglicolul: *a* — inițial; *b* — expus 1 h la 180°C și *c* — expus 13 h la 180°C.

Tabelul 1

SEMNIFICAȚIA BENZILOR DE ABSORBȚIE ÎN SPECTRUL ÎN INFRAROȘU (4 000—400 cm^{-1}) AL POLIOXIETILENOXIPROPILEN—GLICOLULUI

Nr. crt.	cm^{-1}	Semnificația
1	3 570	ν OH neasociat
2	3 460	ν OH asociat
3	2 970	ν CH_3 asimetric
4	2 925	ν CH_2 asimetric
5	2 895	ν CH_3 simetric
6	2 865	ν CH_2 simetric
7	~1 460	δ CH_3 asimetric și δ CH_2
8	1 377	δ CH_3 simetric
9	1 350	δ CH_2 w
10	1 300	δ CH_2 w
11	1 250	δ CH_2 w
12	1 115	ν C—O—C asimetric
13	1 070	ν C—OH
14	1 018	Vibrație din blocul oxipropilenic
15	933	ν C—O—C simetric
16	865	γ CH_3
17	840	γ CH_2
18	550	Vibrații de deformare
19	520	în afara planului a grupelor CH_2

studiată banda se prezintă sub formă de umăr, fiind suprapusă cu banda de la 1 115 cm^{-1}, în trietilenglicol este intensă și bine conturată.

Grupa —OH se pune în evidență prin două benzi de absorbție în domeniul infraroșu apropiat, una la 3 575 cm^{-1} și una, mai intensă, la 3 480 cm^{-1}. Prima este generată de vibrația de alungire a grupelor OH libere, iar a doua de vibrația de alungire a grupelor OH asociate.

Grupa CH_3 din partea polioxipropilenică prezintă două benzi de absorbție în infraroșu apropiat, una la 2 970 și una la 2 895 cm^{-1} generate de vibrația de alungire antisimetrică și, respectiv, simetrică a legăturii CH (ν_{CH_3}). Înregistrînd spectrul de absorbție a trietilen-glicolului (curba *c*), care nu conține grupe CH_3, se constată lipsa benzilor de absorbție de la 2 970 și 2 895 cm^{-1}.

Banda de absorbție de la 1 377 cm^{-1} este generată de vibrația de deformație simetrică a grupei CH_3 (δ_{CH_3}). Banda are o valoare analitică deosebită, datorită faptului că în această regiune nu apar alte absorbții intense. Vibrația de valență antisimetrică a acestei grupe generează o bandă de absorbție la aproximativ 1 455 cm^{-1}. Faptul că această frecvență este foarte apropiată de cea a vibrației de forfecare a grupei CH_2 limitează posibilitatea utilizării benzii în scopuri analitice.

Grupa CH_3 generează și banda de absorbție de la 865 cm^{-1}. Din figura 1 se constată că, în acest domeniu spectral, polietilenglicolul cu masa moleculară 400 nu absoarbe (curba *d*), în timp ce polipropilenglicolul, cu un conținut mai mare de grupe CH_3 decît produsul analizat, prezintă o absorbție mai intensă (curba *e*).

Celelalte benzi de absorbție din spectrul infraroșu (fig. 1, a) aparțin vibrațiilor grupelor CH_2 din structura produsului studiat.

În tabelul 1 sînt prezentate semnificațiile benzilor de absorbție în infraroșu a polioxietilenoxipropilenglicolului.

Spectrul de absorbție electronică în ultraviolet a produsului (fig. 2 a) prezintă două absorbții caracteristice, una între 260—300 nm și alta la lungimi de undă mai mici de 240 nm. Conform cu datele din literatură [11—14], absorbțiile de la aceste lungimi de undă se datorează unor tranziții n → Π* și Π → Π* din aldehide și cetone. Banda de absorbție de la lungimi de undă mai mici de 240 nm se datorează și tranzițiilor n → Π* din acizi. Aceste substanțe pot apărea în cantități mici, ca urmare a unor procese de degradare oxidativă în condiții normale de păstrare.

Modificările ce apar în spectrul de absorbție a polioxietilenoxipropilenglicolului, ca urmare a procesului de degradare termooxidativă accelerată, au fost urmărite pe mostre expuse la temperatura de 180°C perioade de timp diferite.

În comparație cu spectrele inițiale, se constată modificări importante în cele trei domenii spectrale (fig. 1, 2 și 3). Apar benzi de absorbție noi, iar majoritatea celor existente inițial își modifică intensitatea.

Una dintre cele mai importante modificări în spectrul de absorbție în infraroșu o constituie apariția benzii de absorbție de la 1 720 cm^{-1}, cu mai multe umere, generată de vibrația de alungire a grupelor carbonil din aldehide, cetone, acizi, formiați, diformiați etc.

Prezența grupelor carbonil este evidențiată și de spectrele de absorbție electronică în ultraviolet și vizibil. Astfel, după o oră de expunere, se evidențiază o creștere însemnată a intensității celor două benzi de absorbție din domeniul ultraviolet (fig. 2, b). După 13 h de expunere proba absoarbe total în ultraviolet (fig. 2, c), iar în domeniul vizibil, absorbția se extinde pînă la aproximativ 500 nm. Grupele carbonil de tip aldehidă, produc absorbții în acest domeniu spectral. Astfel, aldehida formică absoarbe la 375 nm [15]. La o degradare avansată, datorită conjugării sau cumulării cromoforului C=O cu alte duble legături, absorbția se extinde la lungimi de undă mai mari decît 375 nm. Absorbția la aproxi-

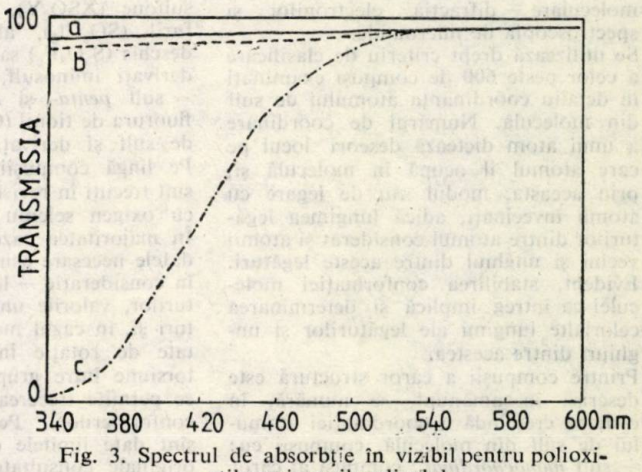


Fig. 3. Spectrul de absorbție în vizibil pentru polioxietilenoxipropilenglicolul:
a — inițial; *b* — expus 1 h la 180°C și *c* — expus 13 h la 180°C.

mativ 375 nm colorează substanțele în galben, iar absorbția cuprinsă între 420 și 460 nm colorează substanțele în portocaliu [16].

Apariția acestor produse de degradare conduce la colorarea substanței, astfel încît transmisia la 400 nm scade sub 95% ceea ce nu satisface condiția de calitate impusă pentru reactivii foto.

Pe lîngă banda de absorbție apărută în procesul de degradare la 1 720 cm^{-1}, se remarcă și o creștere a absorbției generale între 1 400 și 900 cm^{-1}, datorită unor produși de oxidare ca: hidroperoxizi, peroxizi, esteri, formiați, diformiați, alcooli etc., care au apărut ca urmare a procesului de degradare termooxidativă.

Scăderea în intensitate a benzilor de absorbție în infraroșu generate de grupele CH_2 dovedește că atacul oxigenului se produce nu numai asupra atomului de carbon terțiar din blocul polioxipropilenic, ci și asupra atomilor de carbon secundari din blocurile polioxietilenice. De asemenea, scăderea în intensitate a benzilor de absorbție caracteristice grupelor —C—O—C— demonstrează faptul că, pe parcursul procesului de degradare termooxidativă, macromolecula se scindează, ceea ce conduce la o depolimerizare a produsului.

Concluzii

Interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu, ultraviolet și vizibil ale produsului tratat și netratat termic, evidențiază prezența grupelor funcționale de tip aldehidă, care determină colorarea produsului. De asemenea, s-a pus în evidență atacul oxigenului asupra atomului de carbon secundar și scindarea macromoleculei în procesul de degradare termooxidativă.

Bibliografie

1. NADEAU, H. G. și SIGGIA, S., Nonionic Surfactans, Ed. Martin J Schick, London, 1967, p. 873.
2. HUMMEL, D., Identification and Analysis of Surface-Active, Agents by Infrared and Chemical Methods, Text Volume, Wiley — Interscience, New York, 1962, p. 141.
3. CHAKHOVSKOI, M. și van NECHEL, Bull. Soc. Chim. Belges, nr. 65 1956, p. 453.
4. PHILPOTTS, EVANS și SHEPPARD, Trans. Faraday Soc., nr. 51, 1955, p. 1051.
5. PRICE și OSGAN, J., Amer. Chem. Soc., nr. 78, 1956, p. 4787.
6. BELLAMY, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, London, 1962.
7. GROSS, A. D., Introduction to Practical Spectroscopy, Butlerworths, London, 1964, p. 51.
8. * * * Sadtler Catalog, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa 1969
9. NADEAU, H. G. și SIGGIA, S., „Nonionic Surfactans", Ed. Schick, M. J. 1967, p. 860.
10. HUMMEL, D., „Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods", Text Volume and Spectra Volume, Wiley — Intersciences New York, 1962.
11. ELIASEVICI, M. A., „Spectroscopia atomică și moleculară", Ed. Academiei, București, 1966, p. 981.
12. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică București, 1983, p. 13.
13. NENIȚESCU, C. D., „Chimia organică", vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1974, p. 534.
14. LANG, L., „Absorbtion Spectra in the Ultraviolet and Vizible Region". Akademiai Kiado Budapest, 1963, p. 33.
15. ELIAȘEVICI, M. A., „Spectroscopia atomică și moleculară", Ed Academiei R.S.R. București, 1966, p. 996.
16. NENIȚESCU, C. D., „Chimia organică", vol. II, Ed Didactică și Pedagogică București, 1974, p. 537

Intrat în redacție: 8. III. 1985

recenzii

I. HARGITTAI: The Structure of Volatile Sulphur Compounds. **Structura compușilor cu sulf volatili.** Akadémiai Kiadó, 1985, 316 pag.

Lucrarea recenzată este consacrată structurii moleculare a compușilor cu sulf „volatili", a căror moleculă este relativ simplă și în care atomul de sulf ocupă deseori o poziție centrală. Această limitare se justifică prin faptul că tocmai astfel de compuși au fost cel mai exact studiați prin cele două metode disponibile astăzi pentru stabilirea conformației moleculare — difracția electronilor și spectroscopia de microunde.

Se utilizează drept criteriu de clasificare a celor peste 600 de compuși examinați în detaliu coordinanța atomului de sulf din moleculă. Numărul de coordinare a unui atom dictează deseori locul pe care atomul îl ocupă în moleculă și, prin aceasta, modul său de legare cu atomii învecinați, adică lungimea legăturilor dintre atomul considerat și atomii vecini și unghiul dintre aceste legături. Evident, stabilirea conformației moleculei ca întreg implică și determinarea celorlalte lungimi ale legăturilor și unghiuri dintre acestea.

Printre compușii a căror structură este descrisă în amănunt, se numără, în ordinea crescîndă a coordinației atomului de sulf din moleculă, compușii cu:

— sulf *monocoordinat:* compuși ai căror molecule conțin legături C=S (tioacetaldehida), —N=C=S (izotiocianatul de etil) și P (sau As)=S;

— sulf *bicoordinat:* sulfuri simetrice (SX_2) sau asimetrice (XSY), disulfani (S_2X_2, S_2XY), sulfuri ciclice nearomatice (sulfura de etilenă), aromatice (tiofenul) sau anorganice (P_4S_3), compuși cu legături =S= și ≡S— (SO_2, NSCl);

— sulf *tricoordinat:* halogenuri de tionil (SOF_2) și compuși înrudiți, alți sulfoxizi cu lanț deschis) sulfoxidul de difenil), sulfoxizi ciclici ($(CH_2)_2SO$), sulfiți ciclici (sulfitul de trimetilen), tionilimide, trioxidul de sulf;

— sulf *tetracoordinat:* sulfurani (SF_4), sulfone (XSO_2Y), dihalogenuri de sulfuril (SO_2Cl_2), alte sulfone cu lanț deschis ($S_3O_8F_2$) sau ciclice ($(CH_2)_2SO_2$), derivați iminosulf, sulfați (M_2SO_4);

— sulf *penta-* și *hexacoordinat:* tetrafluorura de tionil ($O{=}SF_4$), hexafluorura de sulf și derivații săi.

Pe lîngă compușii cu sulf menționați, sînt trecuți în revistă și compușii analogi cu oxigen seleniu și telur.

În majoritatea cazurilor, se oferă toate datele necesare asupra moleculelor luate în considerație — lungimea tuturor legăturilor, valorile unghiurilor dintre legături și, în cazul moleculelor cu posibilitate de rotație internă, unghiurile de torsiune între grupările implicate (ceea ce permite trecerea în revistă a tuturor conformerilor). Pentru toate valorile, sînt date limitele erorilor din lucrările originale consultate, dar în numeroase cazuri, spre deosebire de lucrările originale, autorul comentează pertinent și sursa acestor erori. În cazul unor molecule, alături de parametrii oferiți de cele două metode principale de determinare a structurii moleculare, se iau în considerație și informațiile complementare obținute prin alte metode experimentale, precum și prin calcule cuanto-chimice. Pentru sistematizarea datelor disponibile și pentru decelarea și explicarea unor variații caracteristice ale acestora în serii de compuși, autorul găsește foarte utile două modele calitative: modelul VSEPR (repulsia dintre perechile de electroni din stratul de valență), inițiat de Gillespie în 1972, și considerarea interacțiunilor dintre atomii nelegați direct. Deși acestea sînt modele simple în comparație cu modelele cuanto-chimice moderne, care nu țin seama decît de unele dintre numeroasele interacțiuni care guvernează geometria moleculei, ele s-au dovedit rodnice în multe din cazurile mai complexe întîlnite și, în alte cazuri, cu virtuți predictive în ceea ce privește forma generală a moleculei.

Lucrarea se remarcă prin rigoarea și spiritul critic cu care autorul culege și sistematizează datele din literatura ultimilor 30 de ani. Lucrarea poate fi consultată de cercetătorii din chimie, precum și de studenții din ultimii ani ai facultăților de chimie al căror interes se îndreaptă către elucidarea structurii moleculare ca prim pas spre lămurirea celorlalte procese chimice care pot apărea între compușii trecuți în revistă în lucrare — în multe cazuri cu aplicații utile.

A. BUTUCELEA

MIHAI CHIRCĂ
ANCA NICOLAU
MARTA ENĂCHESCU
EUFROSINA MEROIU
BUJOR ALBU
TEOFIL BOTA
NICULAE I. IONESCU

Echilibrul chimic și cinetica reacției de trimerizare a formaldehidei

C.Z.: 547.281.1:66.095.26

Au fost determinate constantele de echilibru pentru sistemul formaldehidă-trioxan pe intervalul de temperatură 80—120°C. Aceste date, împreună cu cinetica stabilită pentru reacția de depolimerizare a trioxanului prin cataliză acidă eterogenă în soluții apoase au permis obținerea unei ecuații de viteză care descrie cinetica reacției de trimerizare a formaldehidei.

The equilibrium constants in formaldehyde-trioxane system in the temperature range 80—120°C were determined. These data toghether with the established kinetics for trioxane depolymerization by heterogenous acid catalysis in aqueous solutions have permitted to obtain a rate equation which describes the kinetics of formaldehyde trimerization reaction.

Были определены константы равновесия для системы формальдегид-триоксан в интервале температур 80—120 °С. Эти данные, вместе с кинетикой, установленной для реакции деполимеризации триоксана гетерогенным кислым катализом в водных растворах позволили получить уравнение скорости, описывающее кинетику реакции тримеризации формальдегида.

Reacția de trimerizare a formaldehidei constituie principala cale de sinteză a trioxanului, compus cu multiple utilizări în sinteza organică. Reacția se realizează prin trimerizarea formaldehidei în soluție apoasă concentrată, în prezența unui catalizator acid, cînd se realizează echilibrul:

$$3\ CH_2O \underset{\leftarrow}{\overset{(H^+)}{\rightarrow}} (CH_2O)_3 \qquad (1)$$

Datorită puternicei deplasări spre stînga a reacției, trioxanul este eliminat continuu din amestecul de reacție [1].

Deși condițiile practice de sinteză a trioxanului au făcut obiectul a numeroase cercetări, echilibrul chimic și cinetica acestei reacții au fost puțin studiate.

În această lucrare s-a studiat determinarea constantei de echilibru, precum și a parametrilor cinetici ai reacției de trimerizare a formaldehidei, în prezența unui catalizator acid.

Partea experimentală

În experiențele efectuate s-au folosit soluții de formaldehidă 37% (circa 400 g/l), din care, prin diluare sau prin concentrare prin distilare în vid, au fost preparate soluții de diferite concentrații, cuprinse între 80 și 1 000 g/l.

Determinarea curbelor cinetice de formare a trioxanului și de consumare a formaldehidei, cît și determinarea duratelor de atingere a echilibrului chimic au fost efectuate într-o instalație compusă dintr-un vas de reacție prevăzut cu refrigerent ascendent și agitare mecanică. Încălzirea s-a realizat cu ajutorul unei băi de ulei siliconic, termostatată cu o precizie de ± 1°C. O instalație similară a fost utilizată și pentru studierea cineticii de depolimerizare a trioxanului, în cataliză acidă eterogenă, în soluție apoasă.

Experiențele pentru determinarea concentrațiilor la echilibru ale formaldehidei și trioxanului au fost efectuate în fiole de sticlă închise după introducerea cantităților corespunzătoare de reactanți și catalizatori. Fiolele au fost menținute la temperatura de lucru în cuva unui termostat, sub agitare continuă, o durată suficientă pentru atingerea echilibrului.

Concentrațiile în formaldehidă și trioxan au fost stabilite prin analiză gaz-cromatografică, utilizînd un cromatograf de gaze Carlo Erba 2 300, prevăzut cu o coloană de sticlă (3 m, $\varnothing = 4$ mm) cu o umplutură de 9% bis(2-metoxietil) adipat depus pe politrifluoroetilenă 140/590. S-a lucrat la o temperatură a coloanei de 100°C, cu un debit de hidrogen de 60 ml/min.

Rezultate și discuții

Reacția de trimerizare a formaldehidei în soluție apoasă prezintă particularități în calculul constantei de echilibru, deoarece solvatarea participanților la reacție face ca stoichiometria ei să nu fie clar definită. Datorită acestui fapt, legea acțiunii maselor se poate scrie:

Dr. chim. MIHAI CHIRCĂ, chim. ANCA NICOLAU, fiz. BUJOR ALBU și dr. chim. NICULAE I. IONESCU, ICECHIM – București, Centrul de Chimie Fizică.
Ing. MARTA ENĂCHESCU, ing. EUFROSINA MEROIU și ing. TEOFIL BOTA, ICECHIM — București.

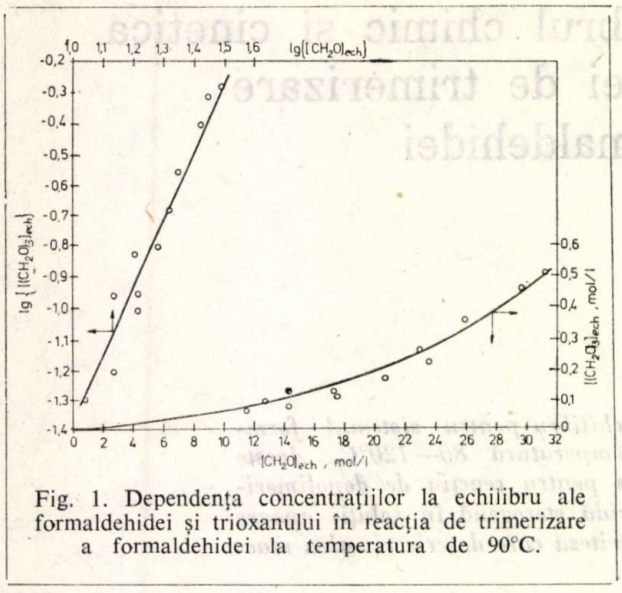


Fig. 1. Dependența concentrațiilor la echilibru ale formaldehidei și trioxanului în reacția de trimerizare a formaldehidei la temperatura de 90°C.

$$K = \frac{[(CH_2O)_3]_{ech}}{[CH_2O]^n_{ech}} \qquad (2)$$

Determinarea exponentului n a cărui semnificație nu este pe deplin elucidată [2, 3] și a valorii constantei de echilibru a fost făcută prin intermediul dependenței liniare obținute prin logaritmarea ecuației (2). Pornind de la concentrații inițiale diferite de formaldehidă a fost posibil să se obțină mai multe perechi de valori pentru concentrațiile la echilibru ale formaldehidei și trioxanului. În figura 1, sînt prezentate valorile obținute în cazul reacției de trimerizare a trioxanului la temperatura de 90°C, respectiv, concentrațiile la echilibru ale formaldehidei și trioxanului și dependența liniară existentă între logaritmii acestor concentrații, corespunzătoare ecuației:

$$\lg [(CH_2O)_3]_{ech} = \lg K + n \lg [CH_2O]_{ech} \qquad (3)$$

Pe baza acestor dependențe, au fost calculate atît valorile constantei de echilibru în sistemul formaldehidă—trioxan, pentru temperaturile de 80, 90, 100, 110 și 120°C, cît și valorile exponentului n din ecuația (2), valori prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU PENTRU REACȚIA DE TRIMERIZARE A FORMALDEHIDEI

Temperatura, °C	n	K
80	1,97	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$
90	2,15	$2{,}93 \cdot 10^{-4}$
100	2,26	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$
110	2,37	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$
120	2,42	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$

Datele obținute la studiul echilibrului chimic în reacția de trimerizare a formaldehidei în soluție apoasă în cataliză acidă eterogenă sînt comparabile cu datele prezentate pînă acum în literatură. Cu excepția cazului [4] în care se calculează constanta de echilibru acceptînd stoichiometria descrisă de ecuația (1), celelalte rezultate consemnează valori diferite pentru exponentul n din ecuația (2). Astfel, A m b r o s [2] a găsit valorile de 1,9 la 80°C, 2,8 la 100°C și 3,4 la 120°C. Pentru temperatura de 100°C au mai fost utilizate și valorile de $n = 2$ [3], respectiv, $n = 2{,}6$ [5]. Împreună cu datele prezentate în această lucrare, aceste valori sînt un indiciu al complexității sistemului de reacții de sinteză a trioxanului.

O schemă posibilă de formare a trioxanului în soluții apoase de formaldehidă, în cataliză acidă, este prezentată de următoarea secvență de reacții:

$$3\,CH_2O \underset{}{\overset{+3H_2O}{\rightleftharpoons}} 3\,CH_2(OH)_2 \overset{-2H_2O}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightarrow HO(CH_2O)_3H \overset{-H_2O\,+\,H^+}{\rightleftharpoons} (CH_2O)_3H^+ \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} (CH_2O)_3 \qquad (4)$$

Această schemă de reacții se bazează pe faptul cunoscut [6] că, în soluție apoasă, formaldehida este prezentă sub forma unui amestec în echilibru de metilglicol $CH_2(OH)_2$ și polioximetilenglicoli cu masă moleculară joasă, $HO(CH_2O)_jH$, $j = 2,3,\ldots$.

Este însă foarte probabil ca prin metodele de analiză folosite să fie identificate împreună cu formaldehida și formele sale hidratate prezente în sistem la stabilirea echilibrului. În acest fel, concentrația formaldehidei la echilibru determinată experimental este mai mare decît concentrația formaldehidei monomer, explicîndu-se astfel de ce în ecuația (2) valoarea exponentului n este mai mică decît 3.

Se poate considera că valorile constantelor de echilibru stabilite experimental (tabelul 1) reprezintă global echilibrul complex determinat de ecuația (4).

Din datele prezentate în tabelul 1, reiese că valoarea constantei de echilibru scade odată cu creșterea temperaturii, indicînd exotermicitatea reacției de trimerizare a formaldehidei. Efectul termic al reacției poate fi calculat cu ajutorul ecuației lui v a n ' t H o f f [8]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (5)$$

Reprezentarea grafică a dependenței dintre $\ln K$ și $1/T$, prezentată în figura 2, a permis stabilirea valorii entalpiei de reacție ca fiind egală cu $-112{,}0$ kJ·mol^{-1}. Dependența de temperatură a constantei de echilibru poate fi descrisă, deci, prin ecuația:

$$\ln K = -44{,}9 + \frac{13472{,}8}{T} \qquad (6)$$

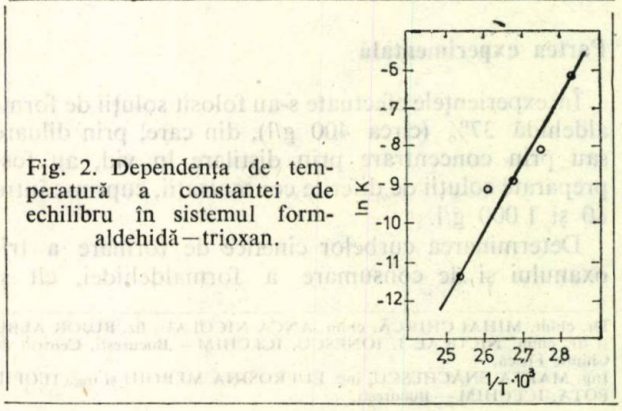


Fig. 2. Dependența de temperatură a constantei de echilibru în sistemul formaldehidă—trioxan.

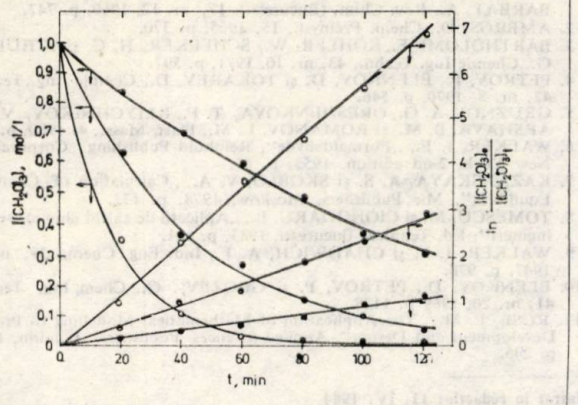


Fig. 3. Curbele cinetice pentru reacția de depolimerizare a trioxanului la temperaturile de 80°C (●), 90°C (◉), și 100°C (○).

Pe baza izotermei de reacție:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \tag{7}$$

se poate calcula entalpia liberă standard, a cărei valoare variază între 19,8 kJ·mol^{-1} la 80°C și 34,8 kJ·mol^{-1} la 120°C. Valorile pozitive obținute indică faptul că pe domeniul de temperaturi studiat reacția (1) este spontană în sens invers, deci în sensul depolimerizării trioxanului.

Stabilirea valorilor constantelor de echilibru este utilă și pentru descrierea cineticii reacției de trimerizare a formaldehidei, deoarece, în cazul unei reacții de echilibru, raportul dintre constanta de viteză k a reacției directe și constanta de viteză k' a reacției inverse este egal cu constanta de echilibru [8]:

$$K = \frac{k}{k'} \tag{8}$$

În acest fel, se poate stabilii constanta de viteză a unei reacții, cunoscînd date privitoare la cinetica reacției inverse și la echilibrul chimic.

În cazul sistemului studiat, datorită deplasării puternice a echilibrului spre depolimerizarea trioxanului, a fost mai avantajos să se determine experimental cinetica acestei reacții.

În acest scop, au fost stabilite curbele cinetice de depolimerizare a trioxanului în soluții apoase, în cataliză acidă eterogenă la temperaturile 80, 90 și 100°C. Pentru a acoperi domeniul de concentrații întîlnit în reacția de trimerizare a formaldehidei în sistem static, concentrația inițială a trioxanului a fost aleasă egală cu 90 g/l. Curbele cinetice obținute prin analiza periodică a conținutului de trioxan în amestecul de reacție sînt prezentate în figura 3.

Datele experimentale obținute duc la concluzia că depolimerizarea trioxanului are loc după o cinetică de ordinul întîi, deoarece se obține o dependență liniară între timp și logaritmul raportului dintre concentrația inițială a trioxanului și concentrația sa la momentul t, respectiv, $\ln \frac{[(CH_2O)_3]_0}{[(CH_2O)_3]_t}$ (fig. 3).

Din partea acestei dependențe liniare au fost stabilite constantele de viteză pentru temperaturile de 80°C ($k_1' = 1{,}52.10^{-4}s^{-1}$), 90°C ($k_2' = 3{,}89 \cdot 10^{-4}s^{-1}$) și 100°C ($k_3' = 9{,}50 \cdot 10^{-4}s^{-1}$). Aceste valori ale constantelor de viteză conduc la o valoare a energiei de activare egală cu 100,3 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dependența de temperatură a constantei de viteză a reacției de depolimerizare a trioxanului poate fi descrisă prin ecuația de tip Arrhenius:

$$\ln k' = 25{,}39 - \frac{12065}{T} \tag{9}$$

Rezultatele obținute în studiul cineticii reacției de depolimerizare a trioxanului în cataliză acidă eterogenă confirmă ordinul I de reacție obținut de W a l k e r [9], care a studiat aceeași reacție în cataliză omogenă (HCl, H_2SO_4 sau H_3PO_4) la concentrații inițiale ale trioxanului mai mici de 20%. Este posibil ca la concentrații mai mari ale trioxanului reacția de depolimerizare să fie accelerată autocatalitic [10].

Avînd în vedere faptul că depolimerizarea trioxanului decurge după o cinetică de ordinul I și ținînd cont de ecuația (8), viteza de formare a trioxanului în cursul reacției de depolimerizare a formaldehidei poate fi descrisă prin ecuația:

$$\frac{d[(CH_2O_3]}{dt} = k'\{K \cdot [CH_2O]^n - [(CH_2O)_3]\} \tag{10}$$

în care s-a presupus că ordinul parțial de reacție în raport cu formaldehida coincide cu valoarea exponentului n stabilit din date de echilibru. Valorile constantei de viteză k' și a constantei de echilibru K se pot obține pentru temperaturile de reacție utilizate din ecuațiile (9) și, respectiv, (6).

Pentru a verifica dacă ecuația (10) descrie corect viteza de formare a trioxanului, cît și viteza de consumare a formaldehidei, au fost stabilite experimental curbele cinetice pentru reacția de trimerizare a formaldehidei în soluții apoase cu concentrația inițială de 13,7 mol/l, la temperaturile de 80, 90 și 100°C.

Punctele experimentale obținute sînt prezentate în figura 4.

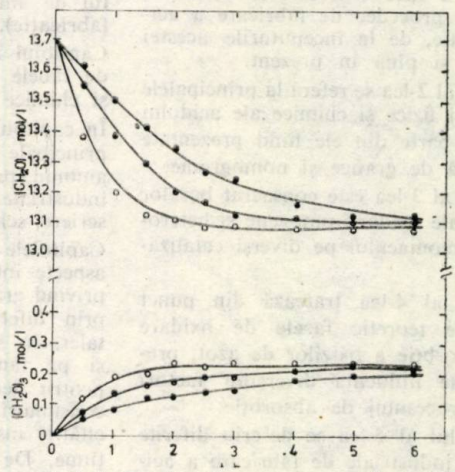


Fig. 4. Curbele cinetice de consumare a formaldehidei și de formare a trioxanului în reacția de trimerizare a formaldehidei la temperaturile de 80°C (●), 90°C (◉) și 100°C (○).

Curbele cinetice teoretice au fost determinate prin integrarea ecuației diferențiale de viteză (10) folosind un program de calcul bazat pe metoda de integrare Runge-Kutta [11]. Curbele trasate prin punctele rezultate din programul de calcul descriu, relativ bine, datele experimentale și, deci, probează valabilitatea ecuației de viteză propuse.

În concluzie, determinarea experimentală a echilibrului chimic în sistemul formaldehidă—trioxan și stabilirea cineticii reacției de depolimerizare a trioxanului au făcut posibilă deducerea unei ecuații de viteză care descrie corect cinetica reacției de trimerizare a formaldehidei.

Bibliografie

1. BARBAT, A., Rev. Chim. (București), **17**, nr. 12, 1969, p. 747.
2. AMBROS, D., Chem. Premysl., **15**, 1965, p. 370.
3. BARTHOLOME, E., KÖHLER, W., SCHEEKER, H. C. și SCHULTZ, G., Chemie Ing. Techn., **43**, nr. 10. 1971, p. 597.
4. PETROV, P., ELENKOV, D. și TOKAREV, D., Chemie Ing. Techn., **42**, nr. 8, 1970, p. 546.
5. GRUZNOV, A. G., ORESHENKOVA, T. F., KLIYCHNIKOV, V. N., ARSHAVA, B. M., și ROMANOV, L. M., Plast. Mass., **4**, 1980, p. 25.
6. WALKER, I. F., „Formaldehyde", Reinhold Publishing Corporation, New York, 2-nd edition, 1953, p. 47.
7. KAZANSKAYA, A. S. și SKOBLO, V. A., „Calculation of Chemical Equilibria", Mir Publishers, Moskow, 1978, p. 172.
8. TOMESCU, M. și CIOHODARU, L., „Aplicații de calcul chimic pentru ingineri", Ed. Tehnică, București, 1983, p. 161.
9. WALKER, I. F. și CHADWICH, A. F., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 8, 1947, p. 978.
10. ELENKOV, D., PETROV, P. și GROZEV, G., Chem Ing. Techn., **41**, nr. 20, 1969 p. 1128.
11. ROSE, L. M., „The Application of Mathematical Modelling to Process Development and Design", Applied Sciences Publishers, London, 1974, p. 245.

Intrat în redacție: 11. IV. 1984

recenzii

* * * Nitric Acid and Fertilizer Nitrates. **Acid azotic și îngrășăminte nitrice.** Colectiv de autori — coordonator C. Keleti, Marcel Dekker, Inc., New-York and Basel, 1985, 378 pag.

Cartea reprezintă volumul al 4-lea din colecția Fertilizer Science and Technology Series și se înscrie ca o contribuție importantă la răspîndirea și dezvoltarea cunoștințelor privind bazele teoretice și procedeele de fabricație pentru acidul azotic, azotat de amoniu, precum și pentru îngrășăminte ce conțin azotat de amoniu.

Pe lîngă subiecte legate de istorie tehnică și informații privind caracteristici fizico-chimice, se prezintă considerații privind energia recuperată în fabricile de acid azotic, manipularea și depozitarea azotatului de amoniu, detalii privind aspecte ale tratării gazelor reziduale, precum și considerații economice privind fabricarea nitraților și nitrofosfaților.

Capitolul 1 face o trecere în revistă a diferitelor procedee de fabricare a acidului azotic, de la începuturile acestei fabricații și pînă în prezent.

Capitolul al 2-lea se referă la principalele proprietăți fizice și chimice ale acidului azotic, o parte din ele fiind prezentate sub formă de grafice și nomograme.

Capitolul al 3-lea este consacrat bazelor teoretice ale oxidării omogene și heterogene a amoniacului pe diverși catalizatori.

Capitolul al 4-lea tratează din punct de vedere teoretic fazele de oxidare și de absorbție a oxizilor de azot, prezentîndu-se influența diverșilor factori asupra procesului de absorbție.

În capitolul al 5-lea se descriu diferite procedee industriale de fabricare a acidului azotic diluat, prezentîndu-se schemele tehnologice și principalele utilaje. De asemenea, se trec în revistă și unele procedee de recuperare a platinei antrenate de gazele nitroase, precum și metode de reducere a conținutului de oxizi de azot din gazele reziduale.

În capitolul al 6-lea se prezintă diferite procedee utilizate pentru obținerea acidului azotic concentrat prin distilare și sinteză directă, precum și procedeele moderne de obținere concomitentă a acidului azotic diluat și concentrat (descriere, scheme tehnologice, consumuri de materii prime și utilități).

Capitolul al 7-lea se ocupă de o problemă de foarte mare actualitate: considerații energetice asupra diferitelor procedee de obținere a acidului azotic.

Capitolul a 8-lea trece în revistă materialele de execuție utilizate în instalațiile de acid azotic diluat și concentrat. De asemenea, se prezintă probleme de coroziune ce pot apare în instalațiile de acid azotic.

Aspecte privind siguranța în funcționare a instalațiilor de acid azotic sînt prezentate în capitolul al 9-lea.

În capitolul al 10-lea se prezintă azotatul de amoniu (utilizări și metode de fabricație).

Capitolul al 11-lea prezintă sub formă de tabele și grafice proprietățile fizice și chimice ale azotatului de amoniu.

În capitolul al 12-lea sînt expuse fazele principale ale fabricării azotatului de amoniu, precum și principalele procedee industriale de obținere a acestuia (descriere, scheme tehnologice).

Capitolele al 13-lea și al 14-lea cuprind aspecte interesante teoretice și practice privind granularea azotatului de amoniu prin diferite procedee (granularea pe taler, în strat fluidizat, în spherodizer și pe tambur rotativ), prezentîndu-se pentru fiecare caz schema tehnologică, consumurile de utilități, precum și capacitățile instalațiilor industriale în funcțiune. De asemenea, se fac referiri la sistemele de răcire a azotatului de amoniu după granulare și la rolul aditivilor pentru îmbunătățirea calității azotatului de amoniu.

Capitolul al 15-lea se ocupă de probleme de siguranță în procesul de fabricați a azotatului de amoniu, precum și la depozitarea, manipularea și transportul acestuia, avînd în vedere posibilitățile de descompunere termică și caracterul exploziv al produsului în anumite condiții.

Capitolul al 16-lea prezintă posibilități de reducere a poluării în diferitele faze de fabricație a azotatului de amoniu.

Capitolul al 17-lea este rezervat problemelor de coroziune în instalațiile de azotat de amoniu, prezentîndu-se materiale metalice și nemetalice recomandate a fi utilizate, precum și cele care trebuie evitate.

Subiectul capitolului al 18-lea îl constituie producerea, depozitarea, transportul și aplicarea îngrășămintelor lichide cu azot.

Aportul specialiștilor români N. Popovici și M. Man constă în prezentarea îngrășămintelor care au în competența lor și azotat de amoniu în capitolul al 19-lea:

— nitrocalcar;

— sulfat și azotat de amoniu;

— fosfat și azotat de amoniu.

Se prezintă caracteristicile diferitelor sorturi de îngrășăminte cu conținut de azotat de amoniu (inclusiv compatibilitatea diverselor amestecuri).

Pentru fiecare tip de îngrășămînt sînt date proprietățile fizico-chimice, scheme de fabricație și aspecte economice.

Ultimul capitol se ocupă de alți azotați folosiți ca îngrășăminte, ca: azotat de sodiu, de potasiu sau de calciu, menționîndu-se proprietățile fizico-chimice, procedee de fabricație, utilizări în agricultură, marketing.

Prin varietatea mare de cunoștințe teoretice și practice pe care le conține, cartea este deosebit de utilă cadrelor de specialiști din cercetare și proiectare, precum și cadrelor didactice și studenților din învățămîntul tehnic superior.

E. CRISTESCU

DUMITRU BECHERESCU
IOAN LAZĂU

Utilizarea plasmei la sinteza nitrurii de titan

C.Z.: 546.823'17:533.9

Se studiază obţinerea nitrurii de titan, material valoros prin duritatea sa ridicată (2 450 daN/mm²), temperatura înaltă de topire (peste 3 200°C) şi stabilitatea bună la atacul topiturilor metalice. Folosind materii prime indigene, se efectuează sinteza acestui material folosind plasma de argon ca sursă de temperaturi înalte şi un reactor de grafit de concepţie originală. Prin optimizarea reţetei şi a parametrilor de sinteză, s-a obţinut un produs de puritate avansată, caracterizat prin analiză RX calitativă şi structurală.

The paper investigates the preparation of titanium nitride, a valuable material due to its high hardness 2 450 daN/mm², high melt temperature of above 3 200°C and good stability at the atack of metallic melts. By using indigeneous raw materials, the synthesis of this material is performed using argon plasma as a high temperatures source and graphite reactor, of original conception. By the optimization of the receit and of the synthesis parameters a product of high purity, was obtained characterized by qualitative and structural X ray analysis.

Изучается получение нитрида титана, ценного по своей высокой твердости (2450 даН/мм²), высокой температуре плавления (свыше 3200 °С) и хорошей стойкости к металлическим сплавам материала. Используя сырье собственного производства, авторы делают синтез этого материала с применением плазмы в качестве источника высоких температур и графитового реактора собственной концепции. Оптимизацией рецептуры и параметров синтеза получен продукт высокой степени чистоты, который характеризовался с помощью качественного и структурного рентгеновского анализа.

În ultimii ani, interesul pentru compuşii rezistenţi la temperaturi ridicate şi cu durităţi mari a crescut continuu. Printre aceşti compuşi, se numără şi nitrurile metalelor tranziţionale din subgrupele IV şi V ale sistemului periodic.

Nitrura de titan (TiN) are duritate apropiată de a diamantului (2 450 kgf/mm²), temperatură de topire 3 205°C, rezistenţă chimică ridicată (îndeosebi la acţiunea metalelor topite), conductibilitatea termică şi electrică bună şi volatilitatea scăzută [1, 2].

Lucrarea de faţă prezintă rezultatele unor studii privind obţinerea nitrurii de titan din materii prime uşor accesibile şi caracterizarea structurală a produsului de sinteză. Dintre diversele metode de obţinere a nitrurilor prezentate în literatură [1—3], s-a utilizat nitrurarea oxidului metalic (TiO_2) cu azot, în prezenţă de carbon, şi nitrurarea metalului (Ti) cu azot. Accentul s-a pus pe formarea nitrurii de titan prin încălzirea unor amestecuri de TiO_2 şi negru de fum, în atmosferă de azot, la temperaturi între 1 200 şi 1 600°C. Compoziţia amestecului, presiunea azotului şi parametrii tratamentului termic sînt principalii factori care determină evoluţia procesului de sinteză.

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU şi ing. IOAN LAZĂU, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Modul de lucru

Materiile prime solide (TiO_2 şi negru de fum) aflate în stare pulverulentă, s-au amestecat pe cale uscată, realizîndu-se compoziţii variabile, indicate în tabelul 1.

În vederea efectuării sintezelor la temperaturi înalte, amestecurile s-au încărcat în reactoare de grafit, avînd o construcţie adecvată încălzirii cu plasmă [4].

Schema constructivă a acestor reactoare este redată în figura 1.

Azotul gazos se introduce sub presiune, în partea inferioară a reactorului. Temperatura procesului se măsoară cu un termocuplu Pt-PtRh, introdus direct în amestecul de reactanţi.

Încălzirea şarjei se face prin partea superioară, cu jet de plasmă de argon, îndreptat spre canalul cu pereţi subţiri din capacul reactorului. Temperatura ridicată a plasmei (de aproximativ 10 000 K) asigură încălzirea rapidă a reactanţilor., în condiţii de protejare a reactorului împotriva oxidării. Plasma de argon este generată de un plasmatron în curent cotinuu, la 60 V şi 320 A, debitul gazului rece fiind

Tabelul 1

COMPOZIȚIA AMESTECURILOR BRUTE ȘI A MASELOR REACȚIONATE, DUPĂ DIFERITE TRATAMENTE TERMICE

Nr. amestec	Compoziția molară		Compoziția fazală după tratamentul termic		
	TiO_2	C	zona	durata tratamentului = 15 min (1 400°C, în zona *b*)	durata tratamentului = 25 min (1 600°C, în zona *b*)
1	1	1	*a*	TiN-puțin, anatas și rutil	
			b	anatas și rutil	
			c	rutil	
2	1	1,5	*a*	TiN, anatas și rutil	
			b	anatas și rutil	
			c	rutil	
3	1	2	*a*	TiN-preponderent, anatas și rutil	TiC
			b	anatas și rutil	TiN și anatas
			c	rutil	anatas și rutil
4	1	2,5	*a*	TiN-puțin, anatas și rutil	
			b	anatas și rutil	
			c	rutil	

de 1 500 l argon/h. Reglarea parametrilor termici s-a efectuat prin modificarea duratei de încălzire (15÷25 min).

Din cauza încălzirii unidirecționale a reactorului, în volumul amestecului de reactanți se instalează gradienți mari de temperatură (temperatura fiind maximă în zona *a* și minimă în zona *c*). Acest lucru oferă posibilitatea studierii transformărilor ce se petrec în mai multe etape, la temperaturi diferite, în urma unui singur tratament termic, prin prelevarea unor probe din zone diferite (*a*, *b* și *c*).

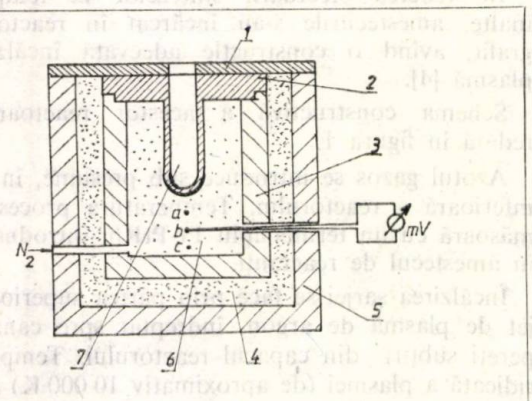


Fig. 1. Schema constructivă a reactorilor de grafit: *1* — placă refractară; 2 — capacul reactorului; 3 — corpul reactorului; *4* — izolație termică; *5* — creuzet de șamotă. 6 — masă de reacție; *7* — canal de încălzire cu jet de plasmă; *a*, *b*, *c* — zone din volumul reactorului.

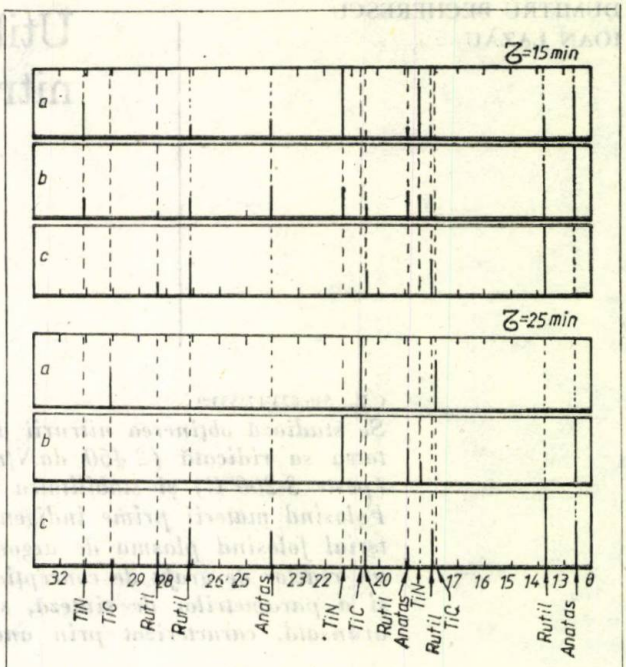


Fig. 2. Reprezentarea schematică a analizei fazale prin difractometrie RX pentru masa nr. 3, după diferite tratamente termice.

Presiunea azotului în reactor a fost determinată de gradul de tasare a încărcăturii și de dimensiunile porilor reactorului prin care, alături de CO_2 și CO rezultate din reacție, s-a evacuat și N_2. Astfel, pentru a asigura o concentrație ridicată de azot în reactor, s-a asigurat un curent de azot a cărui presiune a variat între 300—400 mm apă.

După aplicarea tratamentului termic, amestecurile reacționate au fost răcite în curent de azot, apoi au fost prelevate probe din cele trei zone supuse analizei fazale difractometrice.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 este prezentată și compoziția fazală a amestecurilor de reacție, după tratamentul termic. Compoziția fazală a amestecurilor de reacție, pe zone, arată că rutilul (preponderent în zona *c* se transformă mai întîi în anatas (care se găsește alături de rutil în zona *b*, iar acestea reacționează cu azotul în prezență de negru de fum, formînd nitrura conform reacției:

$$TiO_2 + 1/2\ N_2 + C \rightarrow TiN + CO_2$$

respectiv:

$$TiO_2 + 1/2\ N_2 + 2C \rightarrow TiN + 2CC$$

După un tratament termic de 15 min., cantitatea cea mai mare de TiN s-a format în amestecul cu raportul molar $TiO_2 : C = 1:2$, dar și în zona *a* a acestui amestec, alături de TiN, a mai rămas TiO_2 nereacționat (anatas și rutil).

Pentru a realiza un grad mai avansat de transformare a oxidului în nitrură, s-a încercat, pentru amestecul 3, prelungirea tratamentului termic la 25 min, dar așa cum se vede în tabelul 1, rezultatul a fost

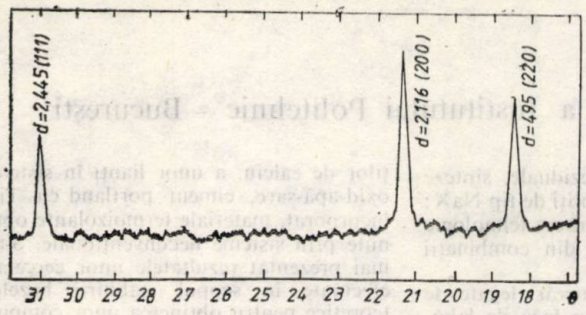


Fig. 3. Spectrul de difracție RX al fazei TiN pure.

formarea TiC în zona *a* unde temperatura a urcat peste 1 600°C. Această compoziție fazală demonstrează că la temperaturi peste 1600°C TiC este faza mai stabilă termodinamic decît TiN.

În figura 2 este prezentată schematic compoziția fazală, pe zone, a amestecului 3, supus unui tratament termic cu durata de 15 și 25 min.

O explicație plauzibilă a faptului că nu s-a atins un grad mai avansat de transformare a TiO_2 în TiN s-a bazat pe faptul că azotul utilizat, fiind produs tehnic, are un conținut rezidual de oxigen care, în timpul răcirii, reoxidează parțial nitrura.

Pentru a verifica această ipoteză, s-a efectuat și sinteza nitrurii din titan metalic sub formă de placă și din azot de aceeași proveniență ca cel din experimentele anterioare. Prin încălzirea plăcuțelor de titan timp de 15 min în reactor, în curent de azot, urmată de răcire în curent de azot, acestea s-au acoperit cu un strat de TiO_2 (rutil). De această dată, singura explicație posibilă a formării stratului de TiO_2 a fost oxigenul din azotul tehnic utilizat.

Repetînd experimentul, alături de plăcuța de titan, în reactor, s-a introdus negru de fum. În acest caz, placa s-a acoperit cu un strat de TiN și TiO_2 (rutil), ceea ce arată că mediul reducător asigurat de negrul de fum preîntîmpină reoxidarea totală a TiN la TiO_2, în timpul răcirii.

În scopul realizării unei transformări complete a oxidului de titan în nitrură, s-a reluat sinteza pe baza amestecului 3 (raport molar TiO_2: C = 1: 2) și s-a utilizat azot chimic pur. În urma unui tratament termic de 15 min, amestecul a fost alcătuit în zona *a* dintr-un strat brun de TiN, al cărui spectru de difracție este prezentat în figura 3. În zona *b*, alături de TiN, s-a găsit anatas și rutil.

În concluzie, se constată că formarea TiN pur are loc prin încălzirea între 1 200 și 1 600°C a unui amestec de TiO_2 și negru de fum în atmosferă de azot de înaltă puritate, sau prin încălzirea titanului metalic în atmosferă de azot.

Nitrurării titanului în atmosferă de azot îi revine o importanță deosebită, întrucît permite acoperirea unor piese de titan sau din oțeluri aliate cu titan cu un strat foarte dur de TiN.

Determinarea parametrilor reticulari ai TiN obținută

Nitrura de titan cristalizează în sistemul cubic, grupul spațial Fm3m.

Determinările s-au efectuat pe un aparat TUR-M 61, utilizînd radiația $Cu_{k\alpha}$ ($\lambda = 1{,}5418$ Å). În urma citirilor de precizie ale pozițiilor maximelor de difracție s-au determinat valorile echidistanțelor planelor reticulare (111), (200) și (220) folosite la calculul parametrilor reticulari.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE PRIVIND STRUCTURA NITRURII DE TITAN

θ	*d*	hkl	a_0 calculat, Å	a_0 mediu calculat, Å	a_0 ASTM, Å
18,38	2,445	111	4,2346		
21,37	2,116	200	4,2312	4,2313	4,240
31,84	1,495	220	4,2280		

Se observă că între valoarea parametrului reticular calculat și valoarea indicată în literatură există o concordanță bună, fapt ce atestă puritatea fazei sintetizate.

Bibliografie

1. GHEORGHIU, C., „Aspecte noi în sinteza anorganică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
2. SAMSONOV, G. V., „Nitridy" Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1969.
3. NAIK, S. K. Planseeber. Pulvermet, 25, nr. 1, 1977, p. 32.
4. VENDL, A., Planseeber. Pulvermet, 26, nr. 4, 1978, p. 233.
5. * * * ASTM — Fișa Nr. 6—0642.
6. SAMSONOV, G. V. „Tugoplavkie soedineniia". Metallurghizdat, Moskova, 1963.

Intrat în redacție: 4. IX. 1984

cronică

Conferința de chimie și inginerie chimică a Institutului Politehnic — București

În zilele de 17 și 18 octombrie 1985, a avut loc la București, cea de-a IV-a Conferință de chimie și inginerie chimică, organizată de Facultatea de Tehnologie Chimică și Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice din Institutul Politehnic-București.

Conferința a fost deschisă de tovarășul prof. dr. ing. Voicu Tache, rectorul Institutului Politehnic-București, care a salutat cu căldură participanții la Conferință, menționînd că lucrările sînt închinate celui de-al XIII-lea Congres al P.C.R. și Congresului Național al Științei și Învățămîntului. De asemenea, a adus calde mulțumiri tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Învățămînt pentru grija și preocuparea privind dezvoltarea învățămîntului și cercetării chimice din țara noastră.

În continuare, director general chim. Maria Ionescu a salutat Conferința din partea conducerii Institutului Central de Chimie și a subliniat importanța cercetărilor în chimie pentru progresul general al țării, precum și principalele linii de orientare a acesteia.

Profesor dr. ing. Octavian Floarea, secretar de stat în Ministerul Educației și Învățămîntului, a adresat salutul conducerii ministerului participanților la Conferință menționînd că lucrările vor contribui la dezvoltarea și afirmarea industriei și a științei chimice românești.

În cadrul lucrărilor, s-a prezentat conferința plenară „Tehnologia chimică în revoluția științifică și tehnică contemporană" susținută de ing. Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie. S-au prezentat noi și importante aspecte legate de impactul produs de criza petrolului și de materii prime pe plan mondial.

Lucrările Conferinței s-au desfășurat în cadrul a nouă secții de specialitate: Chimie anorganică (33 lucrări); Tehnologie chimică anorganică (15 lucrări); Chimie organică (22 lucrări); Tehnologie chimică organică și catalizatori și procese catalitice (25 lucrări); Tehnologia compușilor macromoleculari (17 lucrări); Tehnologia silicaților și compușilor oxidici (35 lucrări); Chimie analitică și control de fabricație (43 lucrări); Chimie fizică—Structură și cinetică chimică (22 lucrări); Chimie fizică—Termodinamică, electrochimie și coloizi (28 lucrări); Inginerie chmică—Fenomene de transfer (24 lucrări); Inginerie chimică-Ingineria reacțiilor chimice (24 lucrări).

Secția I a inclus probleme legate de, studiul sintezei și caracterizării structurii electronice a unor combinații complexe ale Ni (II), Co (II), Pd (II), cu diferiți liganzi, precum și de utilizări ale unor combinații complexe conținînd Fe(II) și Fe(III) la obținerea magnetitei, obținerea H_3PO_4 pur, epurarea apelor reziduale prin flotație, recuperarea unor săruri de Cr (III), Ag din ape reziduale, sinteze și caracterizarea unor zeoliți de tip NaX; ZSM și stabilirea unui proces tehnologic de obținere a siliciului din combinații complexe.

Secția a II-a a inclus lucrări legate de stabilirea tehnologiilor în fază de laborator privind sinteza unor zeoliți de tip NaX, de cristalizare a acetatului de calciu din soluții alcoolice, cristalizare a $NaHCO_3$ în prezența unor substanțe tensioactive, stabilirea unor parametri optimi de funcționare a reactoarelor de tip Kellogg la sinteza amoniacului, a unor argile de uz cosmetic. Un alt grup de lucrări a prezentat rezultatele cercetărilor întreprinse în scopul stabilirii unor metode de epurare a apelor uzate provenite din industrie sau de la navele comerciale, precum și al valorificării minereurilor potasice, respectiv a ceriului, sub formă de combinații de uz electronic, sau al recuperării compușilor de vanadiu din saramurile rezultate la epurarea apelor reziduale. De asemenea, s-au prezentat lucrări referitoare la studiul cineticii și echilibrului reducerii SO_2 cu CO.

În cadrul Secției a III-a s-au prezentat lucrări de chimie organică: sinteza unei noi hidrocarburi dibenzo $(CH)_{10}$ și caracterizarea prin metode fizice (I.R., U.V., H-RMN) și prin reacții chimice a unor săruri de piriliu cu schelet oxonia-homotripticenic; obținerea unor noi compuși heterociclici prin semisinteză; formarea complecșilor metal-aromatici cu evaluarea limitelor și a utilității tehnice a H-RMN și ^{19}F- RMN pentru dozarea stereoizomerilor studiile; proceselor de solvoliză a unor sisteme condensate, de hidrogenare catalitică a sărurilor de piriliu, a oxidării alcoolilor cu amestec cromic.

În cadrul Secției a IV-a s-au prezentat lucrări referitoare la stabilirea tehnologiilor de sinteză a: alchilsulfonaților de sodiu prin sulfoxidare, a unor inhibitori de coroziune derivați de imidazoline, amine, compuși cu sulf, plastifianți, lubrifianți. O serie de lucrări au prezentat rezultatele cercetărilor întreprinse pentru valorificarea smoalelor la fabricarea electrozilor, obținerea de materiale aglutinate din cărbuni. Studiul proceselor catalitice și al catalizatorilor pentru izomerizarea xilenilor, oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă, sinteza de hidrocarburi din amestec $CO + H_2$ au făcut obiectul unor preocupări prezentate în cadrul acestei secții.

În cadrul Secției a V-a s-au prezentat lucrări privind: reacțiile de inițiere și aspecte de stereochimie în polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor, polimerizarea polietilenglicol dimetilacrilatilor, caracterizarea unor polimeri și copolimeri prin studii de spectre în IR, influența unor factori asupra polimerizării acrilamidei etc.

Secția a VI-a inclus lucrări din domeniul tehnologiei silicaților și al compușilor oxidici, ca: studiul parametrilor și aparatelor de obținere a sticlei topite a silicaților de calciu, a unor lianți în sisteme oxid-apă-sare, ciment portland cu TiO încorporat, materiale termoizolante obținute prin sisteme neconvenționale. S-au mai prezentat rezultatele unor cercetări efectuate în scopul stabilirii bazelor teoretice pentru obținerea unor compuși oxidici de diferite tipuri de sticlă (alcaline, boro-alcaline, bismuto-plumbice).

Lucrările susținute în cadrul Secției a VII-a au fost foarte diferite, pentru acoperirea problematicii diverse a proceselor chimice, cu precizarea tehnicilor de lucru pentru separarea unor amestecuri de coloranți și indicatori, stabilirea compoziției unor uleiuri volatile folosite în parfumerie. S-au prezentat lucrări privind determinări medicale și a unor poluanți ai mediului (apă, aer) cu ajutorul senzorilor electrochimici, piezoelectrici, precum și lucrări referitoare la determinări spectrometrice, cromatografice sau polarografice de mare importanță practică.

Secția a VIII-a a inclus lucrări cu caracter de cercetare fundamentală, dar și practică—aplicativă. Dintre acestea se menționează studii RMND ale rotației interne în complecși; interacțiunile dintre grupările $-SO_3H$ legate de polimeri și compuși oxigenați; studiul cinetic al separării prin membrane semipermeabile; posibilități de tratare cuantomecanică a reactivității chimice; un nou procedeu pentru determinarea energiei de activare a desorbției de pe suprafețe omogene din date de termodesorbție programată; comparație între degradarea termică, radiochimică și fotochimică a unui copolimer acrilamidă—anhidridă maleică; calculul coeficienților Onsager de ordin superior pentru tipuri de reacții nelineare; influența materialului electrodic asupra reducerii electrochimice a unor substanțe organice; echilibre de faze în sisteme polimer-solvent sau în sisteme binare cu ciclohexan; studiul prin analiza termică și combustie a unor compuși derivați de la azobenzen etc.

În cadrul Seției a IX-a s-au prezentat lucrări de inginerie chimică referitoare la diferite fenomene de transfer de masă și energie și ingineria reacțiilor chimice: similitudine și analogia fenomenelor fizice; procese hidrodinamice în strat fluidizat în procesele de amestecare; reologie și reogramele diferitelor sisteme de compuși macromoleculari; transfer de masă în sisteme disperse viscoelastice, în sisteme gaz-lichid și umplutură mobilă; ultrafiltrare, modelări matematice pentru reactoare de piroliză, de oxidare etc.

Conferința a realizat un schimb de experiență, de idei și opinii între specialiști legate de preocupările și realizările obținute. Conferința prin temele prezentate, nivelul științific deosebit de ridicat și prin lucrările cu caracter aplicativ a reușit să-și îndeplinească obiectivele propuse, legate de contribuția învățămîntului chimic superior în colaborare cu cercetarea și producția la îmbogățirea tezaurului științific chimic românesc.

ANGELA LUPU

ALEXANDRU SZÉP
CONSTANTIN CALISTRU
LIVIA IFRIM
GHEORGHE MIHĂILĂ
GABRIELA DRELCIUC

Descompunerea carbonatului de calciu cu clorură de amoniu

II. Influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului

C.Z.: 541.41'264:546.39'131

Se prezintă influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului de descompunere a carbonatului de calciu. Rezultatele experimentale obținute evidențiază influența semnificativă a temperaturii, a dimensiunilor particulelor de calcar, a naturii materiei prime carbonatate și puțin sau nesemnificativă a dimensiunii particulelor, a excesului de clorură de amoniu și a umidității carbonatului de calciu. Prelucrarea rezultatelor a permis stabilirea condițiilor de utilizare a carbonatului de calciu în proces și eliminarea calcarului natural ca sursă de $CaCO_3$.

The paper presents the influence of the kinetic parameters on the rate of the calcium carbonate decomposition process. The experimental results obtained underline the significant influence of temperature, limestone particles size, of the nature and particles size of the carbonatated raw material, of ammonium chloride excess and of the humidity of calcium carbonate. The processing of results allowed the establishing of the conditions of using calcium carbonate in the process and elimination of natural limestone as a $CaCO_3$ source.

В работе представлено влияние кинетических параметров на скорость процесса разложения карбоната кальция. Полученные экспериментальные результаты выявляют значительное влияние температуры, размеров частиц известняка и природы карбонатированного сырья, а также небольшое или незначительное влияние размеров частиц, избытка хлористого аммония и влагосодержания карбоната кальция. Обработка результатов позволила установить условия использования карбоната кальция в процессе и избежание как источника $CaCO_3$ природного известняка.

Cercetările teoretice și experimentale efectuate și prezentate anterior [1, 2] au evidențiat factorii cinetici care influențează semnificativ procesele de pe granula de clorură de amoniu. Aceste rezultate au permis stabilirea modelelor matematice ce descriu cu o precizie suficientă procesul real. Realizarea unei transformări avansate a carbonatului de calciu, în condițiile utilizării la maxim a acidului clorhidric pus în libertate în procesul de „sublimare", necesită o aprofundată investigație a proceselor de pe granula de carbonat de calciu. Aceste cercetări trebuie să definească natura materiei prime carbonatice, mărimea dimensiunilor granulelor, precum și intervalul de variația a parametrilor cinetici pentru care se asigură transformarea eficientă a carbonatului de calciu.

Avînd în vedere aceste aspecte, în lucrare se prezintă influența principalilor parametri cinetici: temperatura, dimensiunile granulelor de carbonat și clorură, excesul de clorură de amoniu, umiditatea carbonatului, în cazul în care s-au creat condițiile experimentale ca viteza proceselor de pe granula de clorură de amoniu să nu constituie stadii limitative.

Ing. ALEXANDRU SZÉP, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, dr. ing. LIVIA IFRIM și dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. GABRIELA DRELCIUC, Combinatul de Celuloză și Hîrtie — Suceava.

Partea experimentală

În cercetările experimentale ale procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu produsele „sublimării" clorurii de amoniu, s-a utilizat modelul hidrodinamic al stratului fix de granule, amestecate omogen, cu sau fără antrenarea produselor de reacție în fază gazoasă.

Conform acestui model hidrodinamic, cele două solide, clasate în prealabil pe fracțiuni granulometrice, s-au cîntărit cu precizie la balanța analitică, asigurîndu-se raportul de reactanți dorit, după care, amestecate, au fost introduse în creuzete de porțelan. Probele astfel pregătite au fost introduse în incinta încălzită a unui cuptor cu mufă, prevăzut cu posibilitatea de evacuare a produselor de reacție în faza gazoasă. Pentru a asigura recepționarea unui flux termic uniform, creuzetele de porțelan s-au plasat pe suporți speciali, creîndu-se un transfer de căldură convectiv-radiant uniform pe toată suprafața exterioară a probei. Probele, menținute un timp determinat, au fost extrase și „înghețate" prin introducerea masei de reacție în apă bidistilată. Soluția obținută în urma separării fazelor a servit la determinarea conținutului de clor, amoniac legat și calciu total, mărimi ce au

fost utilizate la determinarea gradului de transformare a carbonatului de calciu.

Deşi această tehnică necesită analiza destructivă a întregii probe de solid, ea prezintă avantajul că permite urmărirea evoluţiei procesului la temperaturi constante, la diverse rapoarte de solid şi, prin utilizarea a mai multor probe de aceeaşi calitate (probe paralele), se reduc considerabil erorile experimentale.

În cercetările experimentale, s-a utilizat carbonat de calciu precipitat (rezultat în procesul caustificării într-o uzină de sodă), carbonat de calciu tehnic, calcar natural (cariera Bestrita, Vîlcea) şi clorură de amoniu tehnică.

Pentru a acoperi o gamă largă de variaţie a parametrilor tehnologici, cercetările au fost efectuate la temperaturi cuprinse între 473—773 K, la excese de clorură de amoniu cuprinse între 0—100%, umiditate cuprinsă între 0—40%, lucrîndu-se cu particule avînd diametrul mediu cuprins între 0,085—0,565 mm.

Interpretarea rezultatelor

Rezultatele obţinute sînt prezentate sub forma curbelor cinetice $\eta - \tau$ în figurile 1—5 şi 10—13, curbe ce au servit la stabilirea influenţelor specifice ale parametrilor cinetici.

Influenţa temperaturii

Influenţa specifică a temperaturii este prezentată în figurile 1 şi 2. Dependenţele obţinute evidenţiază că, indiferent de natura carbonatului şi a dimensiunilor granulelor de solide, temperatura are o influenţă semnificativă şi favorabilă asupra valorii gradului de transformare realizat.

Dependenţele $\eta - \tau$ arată că, la temperaturi mici, $T = 423—523$ K, procesul se desfăşoară cu viteze relativ mici, mult sub cele realizate la temperaturi mari, $T = 673—773$ K.

Pentru a pune în evidenţă influenţa cantitativă a temperaturii asupra vitezei procesului global, datele primare s-au prelucrat în coordonate $\ln 1/\tau - T^{-1}$.

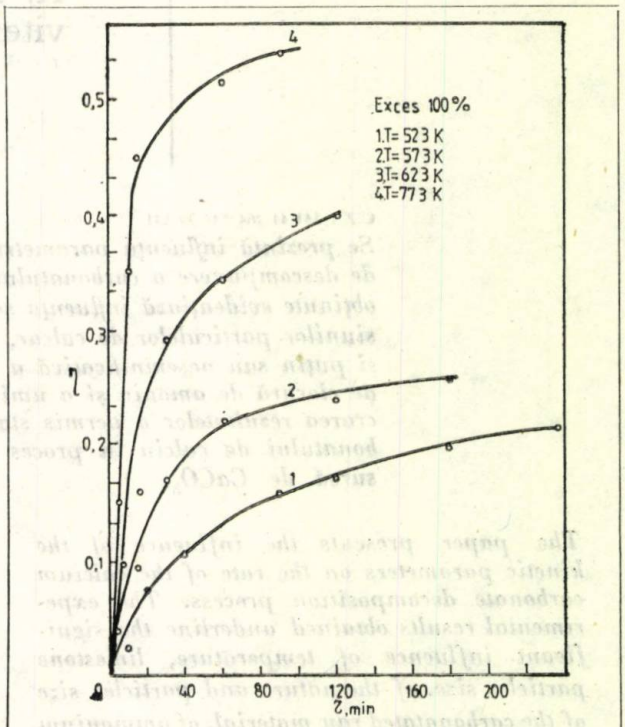


Fig. 2. Dependenţele $\eta - \tau$ la diferite temperaturi în cazul utilizării calcarului de Bistriţa de dimensiuni $\overline{dp_2} = 0{,}085$ mm şi exces 100% clorură de amoniu de dimensiuni 0,315 mm.

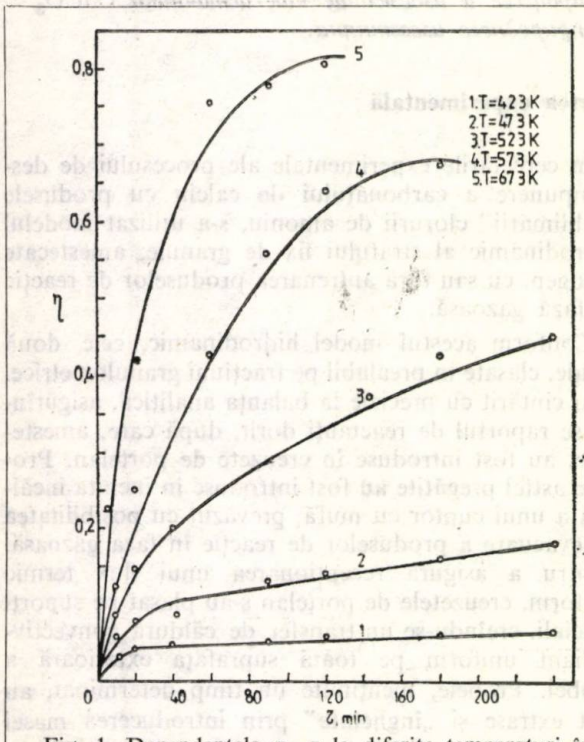


Fig. 1. Dependenţele $\eta - \tau$ la diferite temperaturi în cazul utilizării carbonatului de calciu de dimensiuni $\overline{dp_2} = 0{,}085$ mm şi a clorurii de amoniu, $\overline{dp_1} = 0{,}315$ mm

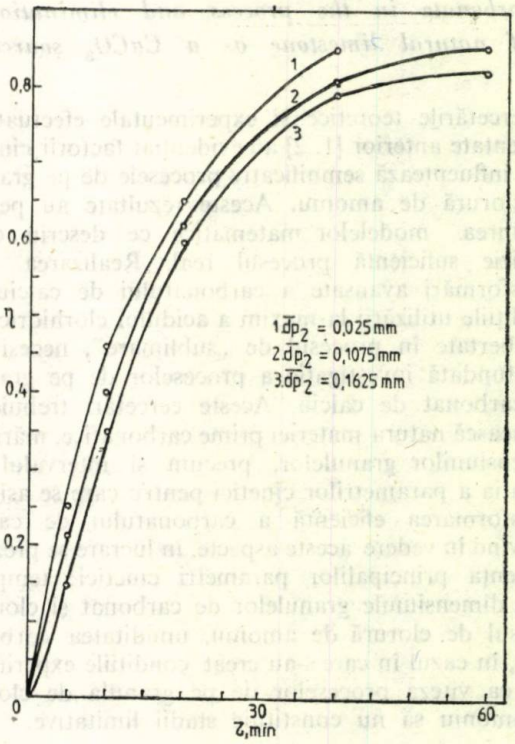


Fig. 3. Dependenţele $\eta - \tau$ la diferite granulaţii de carbonat de calciu, exces 20% NH_4Cl şi temperatura 673 K.

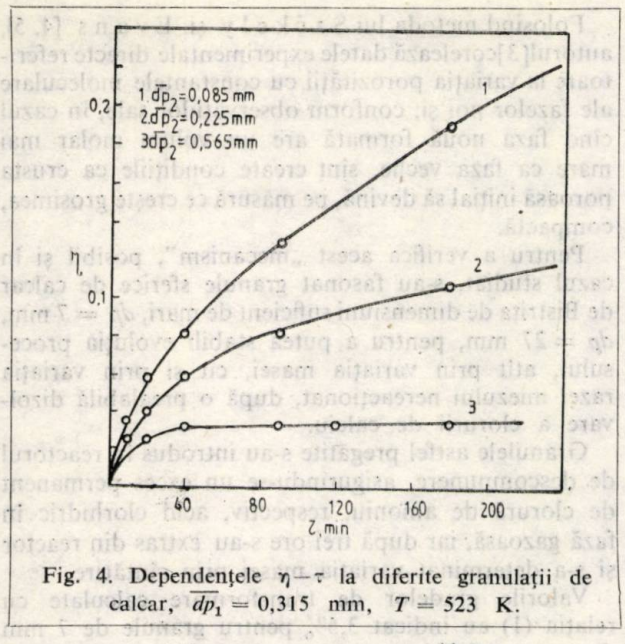


Fig. 4. Dependențele $\eta-\tau$ la diferite granulații de calcar, $\overline{dp}_1 = 0{,}315$ mm, $T = 523$ K.

Dependențele obținute, prezentate în figurile 6 și 7 arată că, în domeniul de variație a parametrilor studiați, procesul se desfășoară diferit, în funcție de natura carbonatului de calciu utilizat.

Astfel, în cazul carbonatului de calciu precipitat, indiferent de valoarea gradului de transformare, a excesului de reactanți, a umidității și a dimensiunilor particulelor de solid, în intervalul de variație a temperaturii luat în studiu, procesul se desfășoară pe baza aceluiași mecanism, valoarea energiei aparente de activare cuprinsă între 11 000—12 300 cal/mol indică posibilitatea desfășurării procesului după un mecanism de transformare.

În schimb, în cazul utilizării calcarului de Bistrița, caz în care se realizează valori relativ reduse ale gradelor de transformare, în intervalul de variație a temperaturii luat în studiu, la grade de transformare mici și granulații mici, $\overline{dp}_2 < 0{,}085$ mm, procesul se desfășoară pe baza a două mecanisme distincte, și anume: la temperaturi mici, $T < 623$ K, energia aparentă de activare obținută, cuprinsă între 11 400—19 040 cal/mol, indică că procesul se desfășoară pe baza unui mecanism de transformare, iar la temperaturi mari, $T > 623$ K, valorile energiei aparente de activare obținute, cuprinse între 3 000—4 000 cal/mol, indică posibilitatea desfășurării procesului după un mecanism combinat transfer—transformare.

Influența dimensiunilor particulelor de carbonat de calciu

Rezultatele experimentale directe, prezentate în figurile 3—5, evidențiază modul în care, în funcție de natura carbonatului, dimensiunile acestuia influențează procesul de descompunere. Astfel, în cazul carbonatului de calciu precipitat, mărimea diametrului particulelor prezintă o influență relativ mică, practic nesemnificativă asupra procesului global.

În schimb, în cazul calcarului de Bistrița, mărimea diametrului particulelor are o influență semnificativă și defavorabilă asupra vitezei procesului global, fapt evidențiat și în dependențele din figurile 8 și 9.

Scăderea exponențială a valorii gradului de transformare odată cu creșterea dimensiunilor particulelor se manifestă indiferent de temperatură și durata procesului. La durate mari, 100—120 min, dependențele sînt aproape liniare pentru intervalul de variație a diametrului particulelor.

Micșorarea vitezei procesului la valori apropiate de zero, în cazul particulelor de dimensiuni mari, se poate explica prin mecanismul formării unei pelicule compacte de produs de reacție [3]. Această peliculă

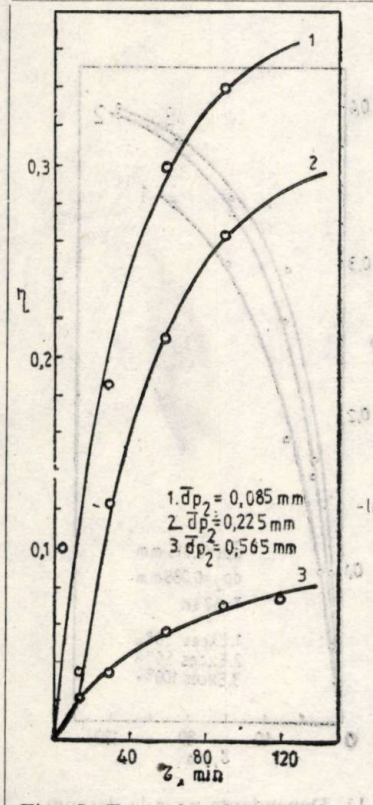


Fig. 5. Dependențele $\eta-\tau$ la diferite granulații de calcar, $\overline{dp}_1 = 0{,}315$ mm și $T = 623$ K.

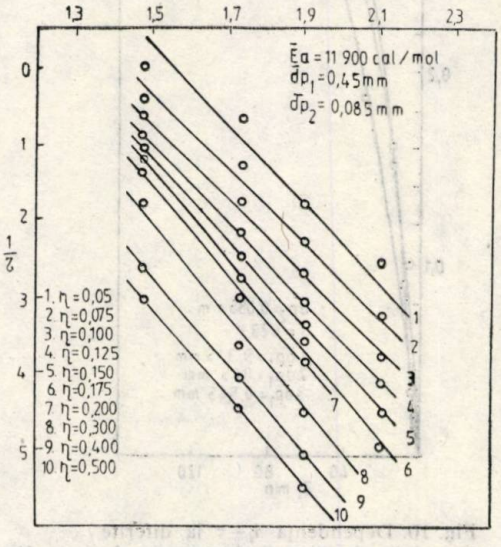


Fig. 6. Dependențele $\ln 1/\tau - T^{-1}$ la diferite valori ale gradului de transformare, în cazul utilizării carbonatului de calciu precipitat.

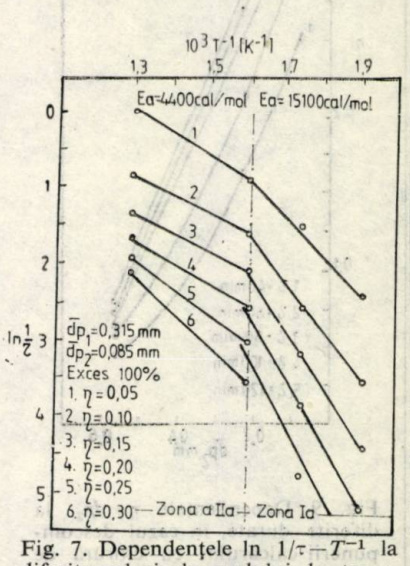


Fig. 7. Dependențele $\ln 1/\tau - T^{-1}$ la diferite valori ale gradului de transformare a carbonatului de calciu, în cazul utilizării calcarului de Bistrița.

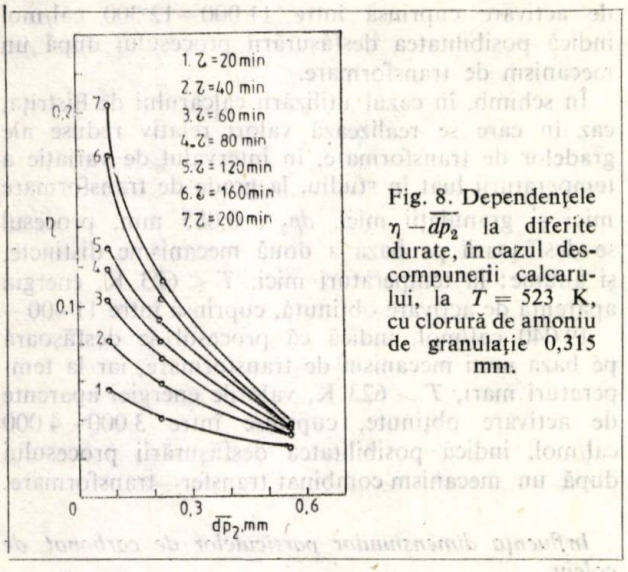


Fig. 8. Dependențele $\eta - \overline{dp}_2$ la diferite durate, în cazul descompunerii calcarului, la $T = 523$ K, cu clorură de amoniu de granulație 0,315 mm.

cu dimensiuni „δ" bine definite împiedică accesul acidului clorhidric la suprafața de reacție, ceea ce atrage după sine micșorarea substanțială a vitezei procesului.

Hartman [3] observă fenomenul formării peliculei compacte în cazul descompunerii calcarului cu dioxid de sulf și gaze sulfurice. Stagnarea reacției s-ar datora, după acest autor, reducerii treptate a porozității crustei și, astfel, după un timp, crusta devine practic impenetrabilă acidului clorhidric.

Folosind metoda lui Székely și Evans [4, 5], autorul[3]corelează datele experimentale directe referitoare la variația porozității cu constantele moleculare ale fazelor noi și, conform observațiilor sale, în cazul cînd faza nouă formată are un volum molar mai mare ca faza veche, sînt create condițiile ca crusta poroasă inițial să devină, pe măsură ce crește grosimea, compactă.

Pentru a verifica acest „mecanism", posibil și în cazul studiat, s-au fasonat granule sferice de calcar de Bistrița de dimensiuni suficient de mari, $dp = 7$ mm, $dp = 27$ mm, pentru a putea stabili evoluția procesului, atît prin variația masei, cît și prin variația razei miezului nereacționat, după o prealabilă dizolvare a clorurii de calciu.

Granulele astfel pregătite s-au introdus în reactorul de descompunere, asigurîndu-se un exces permanent de clorură de amoniu, respectiv, acid clorhidric în fază gazoasă, iar după trei ore s-au extras din reactor și s-a determinat variația masei prin cîntărire.

Valorile gradelor de transformare calculate cu relația (1) au indicat 3,5% pentru granule de 7 mm diametru și 0,9% pemtru granule de 27 mm diametru.

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_p^0 \cdot \bar{X}^0_{CaCO_3} \dfrac{M_{CaCl_2} - M_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}} \quad (1)$$

Aceste valori atestă faptul că, practic, numai suprafața exterioară s-a descompus, fapt dovedit și

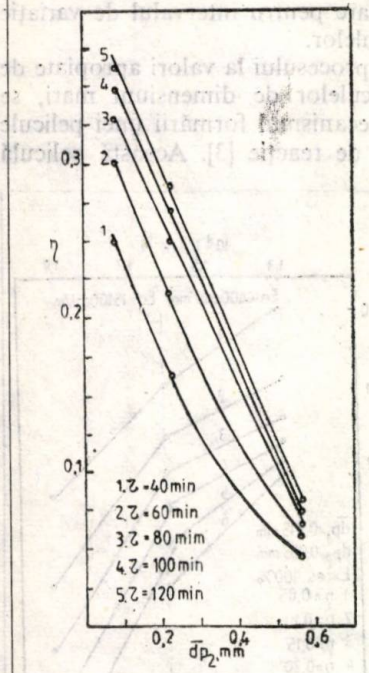


Fig. 9 Dependențele $\eta - dp_2$ la diferite durate, în cazul descompunerii calcarului cu clorură de amoniu, de granulație 0,315 mm, la $T = 623$ K.

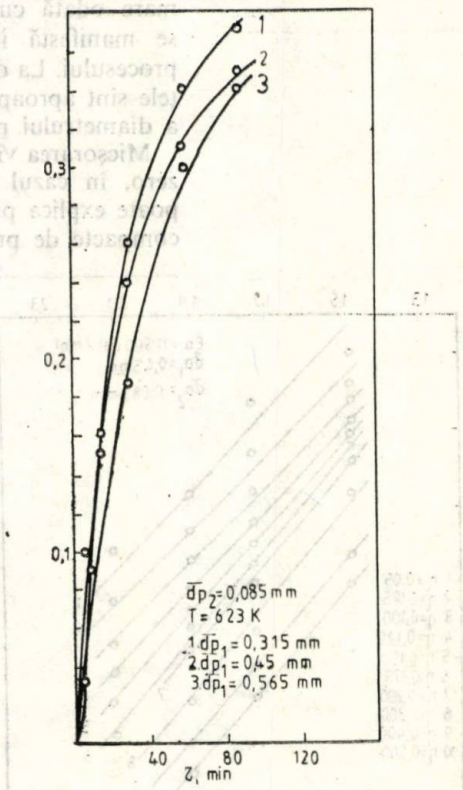


Fig. 10. Dependența $\eta - \tau$ la diferite granulații de clorură de amoniu, în cazul descompunerii calcarului de 0,085 mm, la temperatura 623 K.

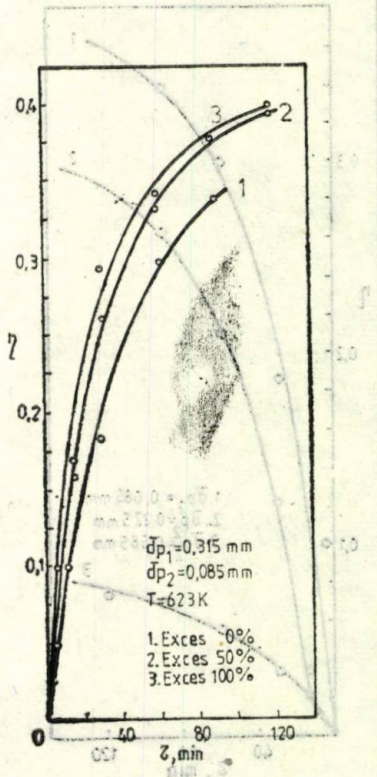


Fig. 11. Dependența $\eta - \tau$ la descompunerea calcarului cu clorură de amoniu în exces.

prin calculul gradului de transformare, η, prin determinarea variației diametrului probei, relația (2):

$$\eta = 1 - \left(\frac{R-\delta}{R}\right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{\delta}{R}\right)^3 \quad (2)$$

Conform relației (2) rezultă că, pentru a atinge valori mari ale gradului de transformare, trebuie ca dimensiunile inițiale ale carbonatului de calciu să fie apropiate ca mărime de dimensiunile peliculei. Cum dimensiunea peliculei nu poate depăși ordinul micronilor, calcarul compact, sub formă de bulgări, nu este indicat pentru a se utiliza la descompunerea clorurii de amoniu.

Influența dimensiunilor particulelor de clorură de amoniu

Datele experimentale obținute, prezentate sub forma curbelor $\eta - \tau$ (fig. 10), arată că valoarea dimensiunilor particulelor de clorură de amoniu nu are o influență semnificativă asupra vitezei procesului global. Acest rezultat evidențiază faptul că, în cadrul cercetărilor experimentale întreprinse, în limita erorilor admisibile, s-au asigurat condițiile unei influențe reduse a procesului care are loc pe granula de clorură de amoniu.

Influența excesului de clorură de amoniu și a umidității carbonatului de calciu

În figura 11, se prezintă dependențele primare obținute la determinarea variației gradului de transformare a carbonatului de calciu, în timp, la diferite rapoarte de reactanți. Rezultatele obținute arată că, în intervalul de variație a excesului de clorură de amoniu studiat, acesta are o influență favorabilă, mai ales la grade de transformare mari.

Această influență, mai evidentă la temperaturi mari, datorată în mare măsură sublimării clorurii de amoniu, nu justifică însă, nici prin valoarea gradului de transformare și nici prin viteză, depășirea unei valori optime a excesului de clorură de amoniu.

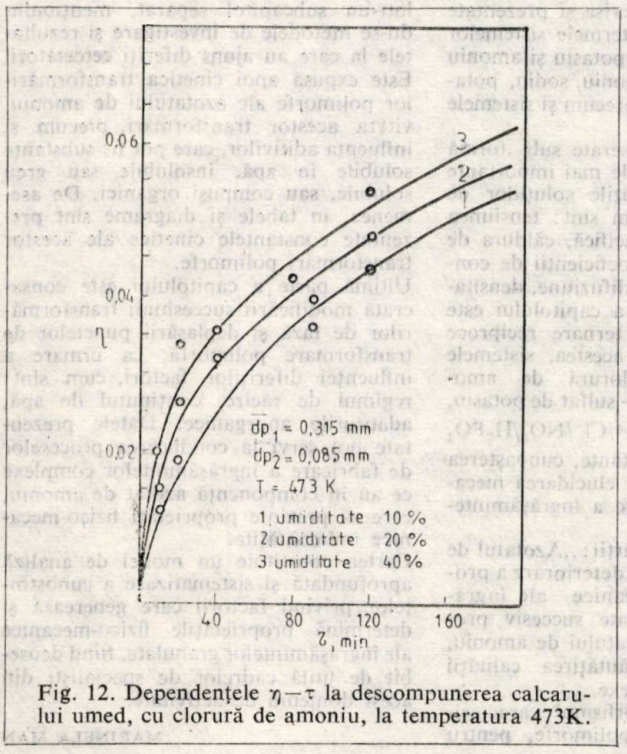


Fig. 12. Dependențele $\eta - \tau$ la descompunerea calcarului umed, cu clorură de amoniu, la temperatura 473K.

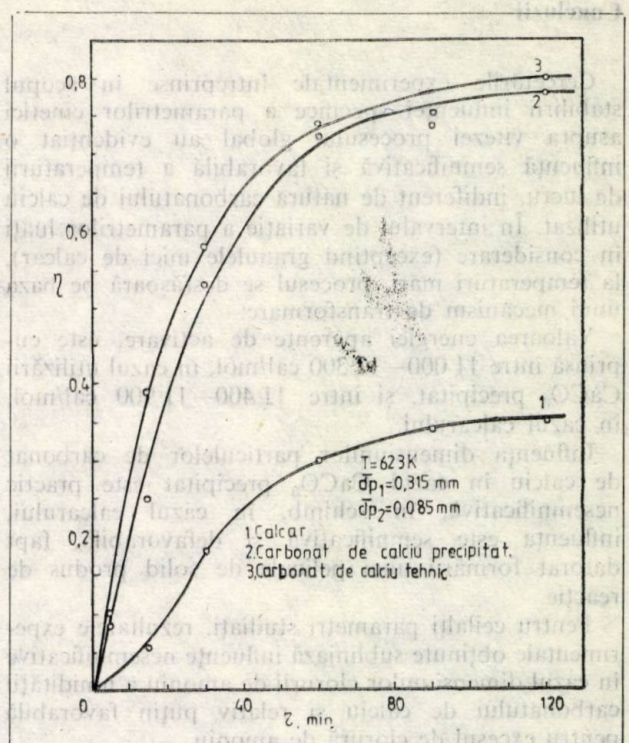


Fig. 13. Dependențele $\eta - \tau$ la descompunerea diferitelor sorturi de carbonați cu clorură de amoniu, la $T = 623$ K.

În ceea ce privește influența umidității carbonatului de calciu, rezultatele experimentale obținute, prezentate în figura 12, arată că umiditatea este favorabilă, deși aceasta este nesemnificativă față de carbonatul de calciu uscat.

Se subliniază, de asemenea, că influența umidității s-a putut decela doar la temperaturi scăzute, sub 500 K, fapt explicabil prin vitezele ridicate de vaporizare a apei din strat la temperaturi mai mari.

Influența materiei prime carbonatate

Rezultatele experimentale obținute în cazul acestei influențe sînt prezentate în figura 13.

Se evidențiază o comportare diferențiată a carbonatului de calciu natural față de celelalte două sorturi de carbonat obținute pe cale sintetică.

Structura compactă a carbonatului natural, în comparație cu cea a carbonatului de calciu precipitat, conduce la valori mult diferite ale gradelor de transformare obținute. Transformările reduse care se obțin la utilizarea calcarului limitează mult posibilitatea utilizării acestuia ca materie primă în procesul descompunerii clorurii de amoniu.

În ceea ce privește comportarea celor doi carbonați sintetici, se poate afirma că, deși se obțin pe cale diferită, plecînd de la lapte de var, aceștia prezintă o comportare practic identică în procesul de descompunere, ceea ce denotă o structură poroasă și o activitate chimică similară.

Concluzii

Cercetările experimentale întreprinse în scopul stabilirii influenței specifice a parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global au evidențiat o influență semnificativă și favorabilă a temperaturii de lucru, indiferent de natura carbonatului de calciu utilizat. În intervalul de variație a parametrilor luați în considerare (exceptînd granulele mici de calcar), la temperaturi mari, procesul se desfășoară pe baza unui mecanism de transformare.

Valoarea energiei aparente de activare, este cuprinsă între 11 000—12 300 cal/mol, în cazul utilizării $CaCO_3$ precipitat, și între 11 400—11 900 cal/mol, în cazul calcarului.

Influența dimensiunilor particulelor de carbonat de calciu în cazul $CaCO_3$ precipitat este practic nesemnificativă, în schimb, în cazul calcarului, influența este semnificativă și defavorabilă, fapt datorat formării unei pelicule de solid produs de reacție.

Pentru ceilalți parametri studiați, rezultatele experimentale obținute subliniază influențe nesemnificative în cazul dimensiunilor clorurii de amoniu a umidității carbonatului de calciu și relativ puțin favorabilă pentru excesul de clorură de amoniu.

O influență semnificativă prezintă diferitele tipuri de materii prime carbonatate. Rezultatele experimentale comparative obținute exclud posibilitatea utilizării calcarului ca reactant în procesul descompunerii cu clorură de amoniu solidă.

Notații

$CaCO_{3\,pp}$	— carbonat de calciu precipitat;
$\overline{dp_1}$	— diametrul mediu al particulelor de clorură de amoniu, mm;
$\overline{dp_2}$	— diametrul mediu al particulelor de carbonat de calciu (natural sau sintetic), mm;
δ	— grosimea peliculei de fază nouă, mm;
Δm	— variația masei de solid, g;
m_p^0	— masa probei inițiale, g;
$\overline{X}^0_{CaCO_3}$	— fracția masică a carbonului de calciu;
$M_{CaCl_2\,(CaCO_3)}$	— masa molară a clorurii, respectiv, a carbonatului de calciu;
R	— raza inițială a particulelor de carbonat de calciu, mm.

Bibliografie

1. SZÉP, A., Teză de doctorat, Inst. Politehnic—Iași, 1983.
2. SZÉP, A., CALISTRU, C., IFRIM, L. și DRELCIUC, G., Al III-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, 20—22 oct. 1983, Piatra-Neamț.
3. HARTMAN, M., J.E.C., Process Design Develop., 13, nr. 3, 1974, p. 77.
4. SZÉKELY, I. și EVANS, J., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 1091.
5. SZÉKELY, I. și EVANS, J. Chem. Eng. Sci., 26, 1971, p. 1901.

Intrat în redacție: 13. VI. 1984

recenzii

L. FILIPESCU: **Proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate**. IPAC, Ministerul Industriei Chimice, București, 1985, 206 pag.

Creșterea eficienței economice a fabricării îngrășămintelor, concomitent cu îmbunătățirea calității acestora. necesită perfecționarea tehnologiilor de fabricare, inclusiv a operațiilor de granulare și condiționare, depozitare, transport și încorporare în sol a acestora.

Rezolvarea problemei calității îngrășămintelor este posibilă numai printr-o cunoaștere riguroasă a factorilor care controlează proprietățile fizico-mecanice ale componenților individuali și a intermediarilor care concură la obținerea celor mai variate sortimente.

În acest context, cartea se înscrie pe linia celor mai moderne investigații privind latura calitativ-economică a fabricării îngrășămintelor chimice. Lucrarea pune la dispoziție informațiile utile necesare abordării problemelor de calitate a îngrășămintelor granulate, precum și date selectate și comentate privind îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale majorității sortimentelor de îngrășăminte.

Cartea este structurată pe trei capitole. În primul capitol „Componenții individuali ai îngrășămintelor chimice" se tratează: compatibilitatea componenților, cristalo-chimia, precum și polimorfismul și izomorfismul compușilor anorganici. O atenție deosebită se acordă structurii cristalografice, caracteristicilor celulei cristaline și aranjamentului unităților structurale, acestea fiind ilustrate într-un număr foarte mare de tabele și figuri.

Capitolul al 2-lea intitulat „Sisteme de săruri topite" ocupă locul central în carte. Se descriu sistemele binare ale azotatului de amoniu cu majoritatea componenților îngrășămintelor, cum ar fi: clorura de amoniu, sulfatul de amoniu, fosfatul mono și diamoniacal, azotații de sodiu, potasiu, magneziu, calciu. De asemenea, sînt descrise și prezentate în tabele și figuri politermele sistemelor binare ale sărurilor de potasiu și amoniu sau uree—săruri de amoniu, sodiu, potasiu, calciu, magneziu, precum și sistemele ternare aditive.

În continuare, sînt inserate sub formă de tabele și grafice, cele mai importante date privind proprietățile soluțiilor de azotat de amoniu, cum sînt: tensiunea de vapori, căldura specifică, căldura de diluare, viscozitatea, coeficienții de conductivitate termică și difuziune, densitatea etc. Ultima parte a capitolului este consacrată sistemelor ternare reciproce și cuaternare. Dintre acestea, sistemele azotat de amoniu—clorură de amoniu, azotat de amoniu — sulfat de potasiu, precum și $NH_4^+/K^+/Cl^-/NO_3^-/H_2PO_4^-$ sînt deosebit de importante, cunoașterea lor detaliată ajutînd la elucidarea mecanismului de aglomerare a îngrășămintelor complexe.

În al 3-lea capitol al cărții: „Azotatul de amoniu ca factor de deteriorare a proprietăților fizico-mecanice ale îngrășămintelor", sînt tratate succesiv proprietățile specifice azotatului de amoniu, care concură la înrăutățirea calității îngrășămintelor complexe.

Dinte acestea, polimorfismul caracterizat prin șapte faze polimorfe, pentru primele patru temperatura de transformare încadrîndu-se în limitele parametrilor procesului de fabricare a îngrășămintelor, este proprietatea cu cel mai pregnant efect negativ, datorată, în principal, variațiilor de volum și entalpie ce au loc. Mecanismul transformărilor polimorfe ale azotatului de amoniu este prezentat într-un subcapitol separat, menționîndu-se metodele de investigare și rezultatele la care au ajuns diferiți cercetători. Este expusă apoi cinetica transformărilor polimorfe ale azotatului de amoniu, viteza acestor transformări, precum și influența aditivilor, care pot fi: substanțe solubile în apă, insolubile sau greu solubile, sau compuși organici. De asemenea, în tabele și diagrame sînt prezentate constantele cinetice ale acestor transformări polimorfe.

Ultima parte a capitolului este consacrată modificării succesiunii transformărilor de fază și deplasării punctelor de transformare polimorfă, ca urmare a influenței diferiților factori, cum sînt: regimul de răcire, conținutul de apă, adaosurile anorganice. Datele prezentate pot servi la conducerea proceselor de fabricare a îngrășămintelor complexe ce au în componență azotat de amoniu, care să prezinte proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite.

Cartea constituie un model de analiză aprofundată și sistematizare a cunoștințelor privind factorii care generează și determină proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate, fiind deosebit de utilă cadrelor de specialiști din acest domeniu de activitate.

MARINELA MAN

SERGIU POPOIU
EUGENIA GEORGESCU
FLORICA ZĂLARU
SANDA PÎRVULESCU
VASILE PROTOPOPESCU

Purificarea platinei recuperate din catalizatori uzaţi

C.Z.: 669.231.004.86:66.097.3

Se prezintă rezultatele obţinute prin aplicarea a trei metode de purificare a platinei recuperate, sub formă de acid hexacloroplatinic brut, din catalizatori uzaţi: precipitarea platinei ca hexacloroplatinat de amoniu, reducerea platinei cu zinc şi schimbul ionic. Se compară puritatea platinei recuperate şi purificate cu cea a acidului hexacloroplatinic brut şi se discută critic posibilităţile aplicării celor trei metode. Se arată, de asemenea, randamentele de extracţie a platinei prin aplicarea celor trei metode de purificare.

The results obtained by applying three methods of purification of the recovered platinum in the form of crude hexachloroplatinic acid from used catalysts are presented, as well as the precipitation of platinum as ammonium hexachloroplatinate, reduction of platinum with zinc and ionic exchange. The purity of the recovered platinum is compared with the purity of the crude hexachloroplatinic acid and the possibilities of applying the three methods are discussed. The yields of platinum extraction by applying the three purification methods are indicated, as well.

В работе представлены результаты, полученные при использовании трех методов очистки платины, рекуперированной в виде сырой гексахлороплатиновой кислоты из катализаторов, бывших в употреблении: осаждение платины как гексахлороплатинат аммония, восстановление платины цинком и ионный обмен. Сравнивается степень чистоты рекуперированной и очищенной платины с чистотой сырой гексахлороплатиновой кислоты и критически обсуждаются возможности применения трех методов. Приводятся также выхода при экстракции платины указанными тремя методами.

Dezvoltarea şi perfecţionarea proceselor catalitice ca reformarea, izomerizarea, hidrogenarea etc., în vederea obţinerii de carburanţi superiori sau de materii prime pentru petrochimie, au impus folosirea unor catalizatori pe bază de platină.

Odată cu creşterea producţiei de catalizatori cu platină, metal deficitar pentru industria chimică, au început să se dezvolte şi procedeele de recuperare şi purificare a acesteia, în scopul reintroducerii ei în procesul de preparare a catalizatorilor.

Majoritatea procedeelor de recuperare a platinei dau ca produs principal acidul hexacloroplatinic brut (H_2PtCl_6) [1]. Purificarea platinei din acest acid se poate face prin următoarele metode:

a) precipitarea platinei ca hexacloroplatinat de amoniu sau al unui metal alcalin [2—8];

b) reducerea platinei ionice la platină metalică [2, 3, 9—13];

c) schimbul ionic. [14, 15];

d) formarea de compuşi uşor degradabili prin tratare cu CO sau solvenţi cetonici [17, 18].

Obţinerea hexacloroplatinaţilor de amoniu sau de metal alcalin constituie una din metodele de dozare gravimetrică a platinei. Aceasta se bazează pe faptul că tratarea soluţiei de acid hexacloroplatinic cu cloruri de metale alcaline sau de amoniu conduce la separarea de hexacloroplatinaţi greu solubili. Uneori, pentru obţinerea unui produs de puritate avansată, hexacloroplatinatul obţinut se purifică, în continuare, prin calcinare la platină metalică, dizolvarea acesteia şi reprecipitarea ei ca hexacloroplatinat [4].

În cazul reducerii platinei ionice la platină metalică, se obţine un burete de platină impurificat, care, prin dizolvare, trece în acid hexacloroplatinic.

În felul acesta, se realizează o purificare în proporţie de 40—50%. Metoda se aplică, în special, soluţiilor de acid hexacloroplatinic care conţin o cantitate mare de impurităţi sau acelora cu conţinut foarte redus de metal nobil. Ca reducători se folosesc: Al, Zn, Mg, acidul formic, hidrazina etc. Pentru purificări suplimentare, se reia operaţia de reducere, după calcinarea şi aducerea în soluţie a buretelui de platină.

Dr. ing. SERGIU POPOIU şi ing. EUGENIA GEORGESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.
Dr. chim. FLORICA ZĂLARU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SANDA PÎRVULESCU şi chim. VASILE PROTOPOPESCU, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metalurgie Neferoasă — Bucureşti.

Metodele de purificare a platinei prin schimb ionic folosesc răşini schimbătoare anionice clasice sau perfecţionate, cum ar fi cele care conduc la chelaţi (răşini conţinînd acid imino-acetopropionic sau stiren-divinilbenzen clorometilat, încorporat în tiouree). Aceste răşini adsorb selectiv anionul hexacloroplatinat $(PtCl_6)^{2-}$, lăsînd în soluţie celelalte impurităţi. Urmează apoi eluţia acestuia cu acizi sau agenţi complexanţi, sau arderea răşinii.

Se pot folosi şi răşini cationice, cum ar fi cele de tipul copolimer stiren-divinilbenzen: în acest caz însă compusul solubil de platină (de exemplu H_2PtCl_6) se trece prin coloana de schimb ionic, pe răşină fiind reţinute impurităţile metalice.

În lucrarea de faţă se studiază comparativ randamentele de purificare, precum şi posibilităţile de purificare a platinei recuperate din catalizatori uzaţi, aplicînd trei metode: precipitarea platinei ca hexacloroplatinat de amoniu, reducerea platinei ionice din soluţie la platină metalică şi schimbul ionic.

Partea experimentală

Ca mod de lucru, pentru fiecare metodă, s-a procedat astfel:

Din soluţia concentrată de acid hexacloroplatinic s-a precipitat hexacloroplatinatul de amoniu, folosind o soluţie de NH_4OH 25%. Precipitarea a avut loc la $pH < 1$, sub agitare şi la cald ($\sim 40°C$). Pentru insolubilizarea hexacloroplatinatului de amoniu format, s-a folosit acetona. După maturare, s-a separat precipitatul de $(NH_4)_2\ PtCl_6$, care după ce s-a spălat pe filtru cu acetonă, s-a uscat în etuvă timp de 3 h, la 60°C [19].

Reducerea platinei ionice din soluţia de acid hexacloroplatinic s-a făcut cu Zn, la temperatura camerei. Negrul de platină obţinut s-a separat de soluţia mumă, s-a spălat pe filtru cu soluţie diluată de acid clorhidric 5%, s-a uscat la 110°C şi, în final, s-a calcinat 4 h la 800°C.

Pentru purificarea platinei prin schimb ionic s-a adoptat calea reţinerii impurităţilor pe răşină.

Soluţia de acid hexacloroplatinic s-a trecut peste o răşină cationică puternic acidă, denumită Vionit CS-3, de tipul copolimer stiren-divinilbenzen. Activarea răşinii s-a făcut cu soluţie de HCl 5%.

S-au luat în lucru trei materii prime de H_2PtCl_6 brut, care au fost prelucrate fiecare prin cele trei metode de purificare alese. Atît materiile prime cît şi produsele obţinute au fost analizate din punctul de vedere al conţinutului în platină şi al purităţii.

Dozarea platinei s-a făcut spectrofotometric [20], iar conţinutul în impurităţi metalice s-a determinat prin spectroscopie în UV.

Conţinutul în impurităţi s-a exprimat în grame impuritate pentru 100 g platină, în timp ce randamentul de extracţie a platinei s-a calculat raportînd conţinutul în platină al probei după purificare la cel al materiei prime luate în lucru.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 se prezintă centralizat randamentul de extracţie a platinei şi conţinutul în impurităţi metalice al acesteia, iar în figura 1 se arată contribuţia sumei impurităţilor asupra purităţii platinei, după purificare.

În tabelul 1 pe primul rînd se indică conţinutul în impurităţi al hexacloroplatinatului de amoniu Johnson Mattey, care a servit ca etalon, iar apoi sînt grupate rezultatele obţinute prin cele trei metode, ordinea de prezentare fiind: precipitarea platinei ca hexacloroplatinat de amoniu, reducerea platinei din soluţie şi schimbul ionic.

Din tabelul 1 se constată că randamentele de extracţie a platinei pentru prima metodă variază între 96,7 şi 97,8% g, ceea ce înseamnă că pierderile de platină de la precipitare nu depăşesc 3,3—2,2% g.

Conţinutul de impurităţi, pe elemente, se prezintă astfel: Si scade de la valori cuprinse între $190 \cdot 10^{-3}$ şi $34\,900 \cdot 10^{-3}$ pentru 100 g Pt la valori cuprinse între $11 \cdot 10^{-3}$ şi $1\,140 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt, V de la $175 \cdot 10^{-3}$ — $500 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt la $10 \cdot 10^{-3}$ — $11 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt; Al de la procente ajunge la $2 \cdot 10^{-3}$—$231 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt, Fe se reduce de la $10\,000 \cdot 10^{-3}$—$38\,900 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt la $2{,}3 \cdot 10^{-3}$—$114 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 Pt, iar Mg de la $398 \cdot 10^{-3}$—$17\,480 \cdot 10^{-3}$ pentru 100g Pt la $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ — $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt.

Na, Ba, Ca, Cr, Ni, Sn, Pb, Mo, Sb, V, Mn, Co şi Cu apar mai mici în platina purificată cu 1:2 şi chiar 3 ordine de mărime.

În cazul purificării platinei prin reducere la platină metalică, se remarcă faptul că Ni, Sn, Cu, Pb şi Si sînt îndepărtate în mai mică măsură, în timp ce Na, Fe, Cr, Mo, Sb, V, Mn şi Co sînt scoase în mai mare proporţie. (Astfel, Ni, de exemplu: scade de la valori între $390 \cdot 10^{-3}$ şi $3\,500 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt la $5 \cdot 10^{-3}$—$50 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt, iar Na de la $390 \cdot 10^{-3}$—$5\,000 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt la $5 \cdot 10^{-3}$ — $10 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 Pt etc.).

La Ba, Ca, Al, Sn şi Mg diminuarea în produsul finit este cu 1—3 ordine de mărime.

De exemplu: Ba se reduce de la $500 \cdot 10^{-3}$—$1\,900 \cdot 10^{-3}$ pentru 100 g Pt la 50—10^{-3}—$500 \cdot 10^{-3}$ pentru 100 g Pt, iar Mg de la $390 \cdot 10^{-3}$—$17\,480 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt la $5 \cdot 10^{-3}$—$50 \cdot 10^{-3}$ g pentru 100 g Pt etc.

În schimb, prin această metodă randamentul de extracţie a platinei din soluţii este foarte bun, fiind în toate cazurile de peste 99%.

Aplicarea metodei schimbului ionic nu a condus la rezultate favorabile. Scăderea conţinutului în impurităţi este practic neînsemnată, numai cîteva procente, în unele cazuri, iar în altele nu se observă nici o diminuare. În afară de faptul că nu se realizează o purificare, randamentul de extracţie a platinei este foarte slab: aproximativ 91% g. Acest fapt arată că, dimpotrivă, sînt reţineri de platină. Nu s-a mai considerat utilă examinarea celei de-a treia probe.

Analizînd comparativ rezultatele obţinute rezultă că prin metoda precipitării platinei sub formă de hexacloroplatinat de amoniu se obţine o purificare avansată a acesteia, dar gradul de extracţie a metalului nobil este mai scăzut. În schimb, reducerea platinei ionice din soluţie la platină metalică dă un randament de extracţie a platinei mai mare, cu o purificare ceva mai slabă (fig. 1).

Tabelul 1

DATE COMPARATIVE PRIVIND EFICACITATEA CELOR TREI METODE DE PURIFICARE A PLATINEI

METODA DE PURIFICARE	RANDAMENT DE EXTRACTIE A PLATINEI, % gr.	PROBA	IMPURITĂȚI METALICE, g pentru 100 g Pt × 10^{-3}							
			Na	Ba	Ca	Fe	Al	Cu	Cr	Ni
—	—	$(NH_4)_2PtCl_6$ Johnson-Mattey	< 11,4	< 11,4	< 11,4	< 2,3	< 2,3	< 1,1	< 11,4	< 11,4
PRECIPITAREA PLATINEI CA $(NH_4)_2PtCl_6$	96,7	H_2PtCl_6	390 – 1 950	1 900	3 890 – 19 300	19 400 – 38 900	⩾ Pt	1 940 – 3 890	390 – 1 940	390 – 1 940
		$(NH_4)_2PtCl_6$	10 – 23	10	11,5 – 23	2,3 – 11,5	115 – 231	2,3	11,5	11,5
	97,5	H_2PtCl_6	3 490	1 750	175 000	34 900	⩾ Pt	34 900 – 175 000	3 500	1 700 – 3 500
		$(NH_4)_2PtCl_6$	11 – 23	11	11,4	23 – 114	2	11,4 – 23	11,4	11,4
	97,8	H_2PtCl_6	1 000 – 5 000	500	50 000 – 100 000	10 000	⩾ Pt	10 000	1 000 – 5 000	1 000
		$(NH_4)_2PtCl_6$	11 – 23	11	11,4	11 – 23	2,3 – 11	11 – 23	11,4	11
REDUCEREA PLATINEI DIN SOLUȚIE	99,8	H_2PtCl_6	390 – 1 950	1 900	3 890 – 19 300	19 400 – 38 900	⩾ Pt	1 940 – 3 890	390 – 1 940	390 – 1 940
		Pt	5 – 10	< 50	< 50	5 – 10	50	100 – 500	< 50	< 5
	99,3	H_2PtCl_6	3 490	1 750	175 000	34 900	⩾ Pt	34 900 – 175 000	3 500	1 700 – 3 500
		Pt	5 – 10	100 – 500	500	50 – 100	100 – 500	500 – 1 000	50 – 100	< 50
	99,7	H_2PtCl_6	1 000 – 5 000	500	50 000 – 100 000	10 000	Pt	10 000	1 000 – 5 000	1 000
		Pt	5 – 10	50	50 – 100	10 – 50	100	500 – 1 000	50	50
SCHIMB IONIC	91,2	H_2PtCl_6	390 – 1 950	1 900	3 890 – 19 300	19 400 – 38 900	⩾ Pt	19 400 – 3 890	390 – 1 940	390 – 1 940
		H_2PtCl_6	380 – 1 920	1 900	3 800 – 19 200	19 200 – 38 500	⩾ Pt	19 200 – 3 800	390 – 1 940	390 – 1 940
	91,0	H_2PtCl_6	1 000 – 5 000	500	50 000 – 100 000	10 000	⩾ Pt	10 000	1 000 – 5 000	1 000
		H_2PtCl_6	1 000 – 5 000	360	⩾ Pt	7200	⩾ Pt	7 200	720 – 3 600	720

Tabelul 1

Continuare tabelul 1

IMPURITAȚI METALICE, g pentru 100 g Pt × 10^{-3}									SUMĂ IMPURITĂȚI METALICE, g pentru 100 g. Pt × 10^{-6}
Sn	Pb	Mo	Sb	V	Si	Mg	Mn	Co	
2,3	< 11	< 2,3	11,4	< 11,4	< 2,3	< 1,3	< 2,3	< 11,4	< 221,0
190—3 900	1 940—3 890	39—190	190	190	190—390	390—1 940	390	190	32 009—81 090
2,3	11,5	2,3	11,5	10	11,5—23	1,1—2,3	< 2,3	10	236,6—399
1 750—3 490	17 500—34 900	349	1 750	175	17 500—34 900	3 490—17 480	350—1 750	1 750	299 854—493 684
23	11,4—23	2	11,4	11	230—1 140	11,4	2	11	405,8—1 442,0
500—1 000	50 000—100 000	500—1 000	500	500	5 000—10 000	5 000	500	500	136 500—250 500
23	11—23	2,3	11	11	11	1,1—2,3	2,3	11	163,8—221,7
190—3 900	1 940—3 890	39—190	190	190	190—390	390—1 940	390	190	32 009—81 090
10—50	10—50	10	< 5	< 5	50—100	5	10	< 5	425—965
1 750—3 490	17 500—34 900	349	1 750	175	17 500—34 900	3 490—17 480	350—1 750	1 750	299 854—493 684
50	1000	10	5—10	< 5	1 000	50	50	< 5	3 530—4 940
500—1 000	50 000—100 000	500—1 000	500	500	5 000—10 000	5 000	500	500	136 500—250 500
50	1000	5—10	5—10	5	50—100	5—10	10	5	1 950—2 610
190—3 900	1 940—3 890	39—190	190	190	190—390	390—1 940	390	190	32 009—81 090
190—3 800	3 850	190	190	190	1 900—3 800	380—1 920	380	190	52 720—83 710
500—1 000	50 000—100 000	500—1 000	500	500	5 000—10 000	5 000	500	500	136 500—250 500
360—720	36 000—72 000	72—360	360	360	3 600—7 200	7 200	300	360	65 812—112 940

Se remarcă că puritatea platinei realizată prin precipitare la hexacloroplatinat de amoniu nu este cu mult inferioară etalonului. De asemenea, se evidenţiază faptul că materiile prime au un conţinut ridicat în impurităţi. Scăderea acestui conţinut de impurităţi este cu atît mai importantă, cu cît conţinutul iniţial în impurităţi este mai ridicat.

Concluzii

Cercetările efectuate pentru purificarea platinei recuperate din catalizatori uzaţi arată posibilitatea purificării acesteia la un nivel comparabil cu cel al etalonului hexacloroplatinat de amoniu Johnson — Mattey, spectral pur.

Pentru purificare, este oportun să se facă precipitarea platinei din acidul hexacloroplatinic brut sub formă de hexacloroplatinat de amoniu, urmînd ca pentru mărirea randamentului de extracţie a platinei să se recupereze platina rămasă în soluţie, prin reducere, după separarea $(NH_4)_2\ [PtCl_6]$.

Dacă se urmăreşte un nivel de puritate mai ridicat, hexacloroplatinatul de amoniu obţinut se purifică, în continuare, prin calcinare la platină metalică, dizolvarea acesteia şi reprecipitarea ei ca hexacloroplatinat de amoniu.

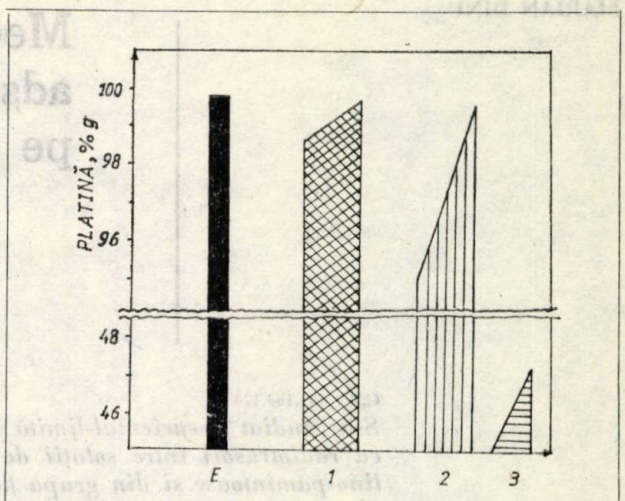


Fig. 1. Puritatea platinei recuperate şi purificate în comparaţie cu cea a hexacloroplatinatului de amoniu Johnson Mattey, spectral pur (E):
1 — platină purificată prin precipitare la hexacloroplatinat de amoniu; *2* — platină purificată prin reducere cu Zn; *3* — platină purificată prin schimb ionic.

Bibliografie

1. GEORGESCU, E., ZĂLARU, E., POPOIU, S., ŞERBAN, G., GOIDEA, D., SPACU, P. şi GHEORGHIU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 2, 1982, p. 132.
2. BEAMISH, F. E., „The Analytical Chemistry of Noble Metale", Ed. Pergaman Press, Oxford, 1966, p. 308 şi 297.
3. FURMAN, H., „Standard Methods of Chemical Analysis", Ed. Van Nordstand, Princetan, New Jersey, 1962, p. 870 şi 874.
4. SCHOELLER, W. R., Analyst, nr. 55, 1933, p. 550; nr. 51, 1933, p. 392.
5. ERDEY, L., „Theorie und Praxis der Gravimetrischen Analyse", Akademiai Kiado, Budapest, vol. al II-lea, 1964, p. 263.
6. MARCUS, D. şi OZARCHIEVICI, H., Rev. Chim. (Bucureşti), 23, nr. 2, 1972, p. 93.
7. KENNETH, D., ASHLEY, S. şi MALDEN, W. M., Brevet S.U.A nr. 2863760, 1958.
8. * * * Brevet Franţa, nr. 2025331, 1970.
9. BLUME, H., KURPJUN, C. şi NAUNDORF, W., Chem. Techn., 16, nr. 7, 1964, p. 392.
10. KOLTHOFF, I. M. şi ELVING, J. P., „Treatise on Analytical Chemistry", Ed. Interscience Publ. New York, London, 1963, p. 387.
11. GRIZBURG, S. I., EZERSKAYA, N. A. şi PROKOFIEVA, I. V., Ed. Nauka, Moscow, U.R.S.S., 1972, p. 40.
12. BLACHMORE, A. P., MARKE, A. M. şi BEAMISH, F. E., Analyt. Chem., 24, nr. 11, 1952, p. 1815.
13. KROFT, M. şi SPINDLER, H., Osn. Predvideniya Katal. Destviya Tr. Mezhdunar Kangr. Katal. 4-th, Ed. Nauka, 2, 1968, p. 268.
14. HERING, R. şi GEBHARDT, G., Brevet R. D. Germană nr. 67971, 1969.
15. HAGIN, J., Brevet Marea Britanie nr. 1153717, 1969.
16. MARCUS, D., OZARCHIEVICI, H. şi CRĂCIUN, I., Rev. Chim. (Bucureşti)., 19, nr. 5 1968, p. 510
17. LEOPORD, J. G., Brevet S.U.A. nr. 3205413, 1965.
18. WILSON, H. W., Brevet S.U.A. nr. 3576620, 1971.
19. GEORGESCU, E., SPACU, P., GHEORGHIU, C., ZĂLARU, F., POPOIU, S., GOIDEA, D., ANTONESCU, N., SĂNDULESCU, D., BLIDIŞEL, F. şi VLĂDESCU, N., Brevet R.S.R. nr. 71056, 1977.
20. AYRES, G. H. şi MEYER, A.S. Jr., Anal. Chem., 23, 1951, p. 299

Intrat în redacţie: 5. IV. 1985

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A 5-AMINOBENZIMIDAZOL-2-ONEI

Brevet R.S.R. nr. 85085

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 5-aminobenzimidazol-2-onei, intermediar utilizat la fabricarea pigmenţilor.

Procedeul constă în reducerea 5-nitrobenzimidazol-2-onei, în mediu metanolic apos, la o concentraţie în metanol variabilă în limitele a 0—80%, în prezenţă de 0,2—0,5% Ni-Raney, faţă de masa de reacţie, cu hidrogen-gaz, la o concentraţie de nitroderivat în apă variabilă în limitele 4—10%, la temperaturi cuprinse între 85 şi 105°C şi, respectiv, la presiuni de 45—35 kgf/cm². Separarea aminei, după îndepărtarea catalizatorului prin filtrarea masei de reacţie la 85—95°C, se realizează prin răcire-cristalizare la temperaturi variabile în limitele a 5—10°C şi prin filtrare finală la temperatura mediului înconjurător.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că se foloseşte apa ca mediu de reacţie, realizîndu-se un produs cu concentraţia de 96% şi la un randament de 85%.

Dosar nr. 108185 Int. Cl.³: C07D235/14

Data înregistrării: 19.07.1982

Data publicării: 30.10.1984

Solicitant: ICECHIM — Bucureşti Titular: Combinatul Chimic — Giurgiu

MARIAN DINU

Mecanismul de adsorbție a cationilor metalici pe rășini schimbătoare de ioni

C.Z.: 661.183.123

S-a studiat coeficientul-limită de repartiție a Zn(II) și Co(II) cu radiotrasori între soluții de cloruri ale metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și din grupa fierului (Mn, Fe, Ni, Co) și rășinile Dowex 1×8 (anionică) și Dowex 50W×8 (cationică). Impuritățile Zn(II) și Co(II) în cloruri neutre formează complecși anionici care se adsorb pe rășina Dowex 1×8. Această fixare este cu atît mai importantă, cu cît cationul metalic al soluției de bază are raza atomică mai mică. Afinitatea cationului impuritate pentru rășina Dowex 50W×8 depinde de mediul în care se găsește și este legată de coeficientul de activitate a ionilor de hidrogen în soluție.

The paper investigates the repartition limit coefficient of Zn(II) and Co(II) with radiotracers between solutions of alkaline metals chlorides, earth alkaline chlorides and the metalls from the iron group (Mn, Fe, Ni, Co) and the resins Dowex 1×8 (anionic) and Dowex 50W×8 (cationic). Zn(II) and Co(II) impurities in neutral chlorides form anionic complexes which are adsorbed on Dowex 1×8 resin. This fixation is even more important as the metal catione of the basic solution has a smaller radius. The affinity of the impurity cation towards Dowex 50W×8 resin depends on the medium in which it exists and is linked to the activity coefficient of the hydrogen ions from the solution.

Был изучен предельный коэффициент распределения Zn(II) и Co(II) с помощью меченых индикаторов между растворами хлоридов щелочных, щелочно-земельных металлов и металлов группы железа (Mn, Ee, Ni, Co) и смолами Dowex 1×8 (анионная) и Dowex 50W×8 (катионная). Примеси Zn (II) и Co (II) в неитральных хлоридах образуют анионные комплексы которые адсорбируются на смолу Dowex 1×8. Такое зафиксирование тем значительнее, чем меньше атомный радиус металлического катиона основного раствора. Сродство катиона примеси к смоле Dowex 50× 8 зависит от среды в которой он находится и связано с коэффициентом активности водородных ионов в растворе.

Fenomenul de exaltare a adsorbției anumitor elemente de către rășinile anionice în mediu de cloruri neutre sau acide (HCl) a fost studiat în lucrările [1—3]. Fenomenul a fost pus în evidență în clorurile concentrate de nichel, mangan, cobalt și fier feros [4—6].

Se studiază repartiția radiotrasorilor de Zn(II) și Co(II) între rășinile Dowex 1×8 (anionică) și Dowex 50W×8 (cationică) și soluțiile concentrate de cloruri ale metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și ale metalelor din grupa fierului.

Tehnica experimentală a fost expusă anterior [6].

Clorurile utilizate au fost fie preparate din metale pure — cum sînt fierul, nichelul, cobaltul și manganul —, fie au fost reactivi cu specificația produse ultrapure (puritate electronică).

Dr. ing. MARIAN DINU, Centrala Industrială pentru Mecanică Fină și Scule — București.

S-au folosit rășinile schimbătoare de anioni Dowex 1×8 și de cationi Dowex 50W×8, cu o granulometrie fină (200—400 mesi). Înainte de utilizare, acestea au fost spălate cu soluții de acizi pe coloane, pentru îndepărtarea urmelor de metale-catalizator de la fabricație.

1. *Rășina Dowex 1×8*

Comportarea rășinii în soluție. Rășina Dowex 1×8 este un polistiren cu grupe funcționale divinilbenzen 18%. Rășina este puternic bazică; neutralitatea electrică este asigurată prin adsorbția anionilor OH^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} etc. care pot fi schimbați cu complecși metalici.

Capacitatea de schimb a rășinii este definită prin cantitatea de rășină, exprimată în grame, necesară pentru obținerea unui pat de volum egal cu 1 ml; aceasta este de 0,44 g. Densitatea relativă rămîne

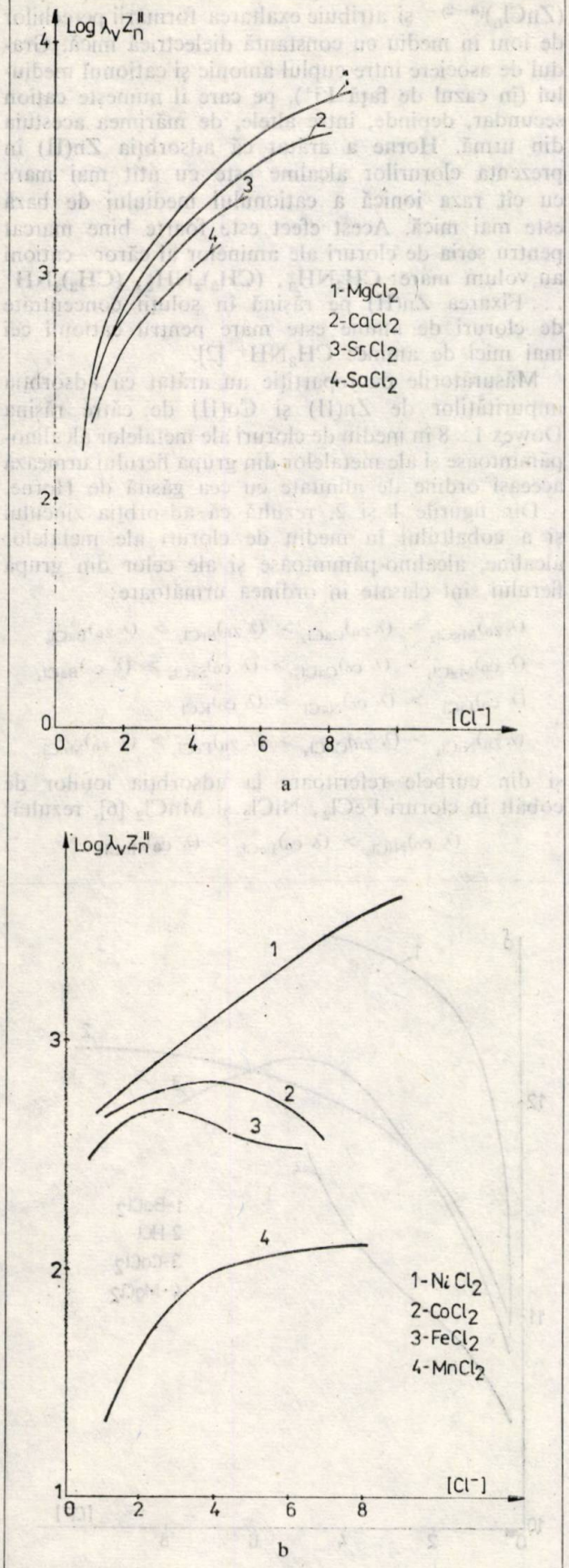


Fig. 1. Adsorbția Zn(II) pe rășina schimbătoare de anioni Dowex 1×8:

a — în mediu de cloruri ale metalelor alcalino-pământoase; *b* — în mediu de cloruri ale metalelor din grupa fierului.

constantă la contactul cu soluțiile acide de HCl sau de cloruri ale metalelor din grupa fierului.

Volumul interstițial al rășinii în pat pe o coloană cu o înălțime maximă de 1 m este $\beta = 0{,}44$.

Adsorbția elementelor urme, Zn(II) și Co(II), în mediu de cloruri neutre și concentrate

S-a determinat repartiția Zn(II) și Co(II) între rășina Dowex 1×8 și soluțiile de diverse cloruri ale elementelor bivalente (Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Mn, Co și Ni), iar pentru cobalt s-au considerat și elementele alcaline (Li, Na, K) (fig. 1 și 2).

Studiind adsorbția Zn(II) pe rășina Dowex 1×10 în mediu de HCl și LiCl, Nelson și Krauss

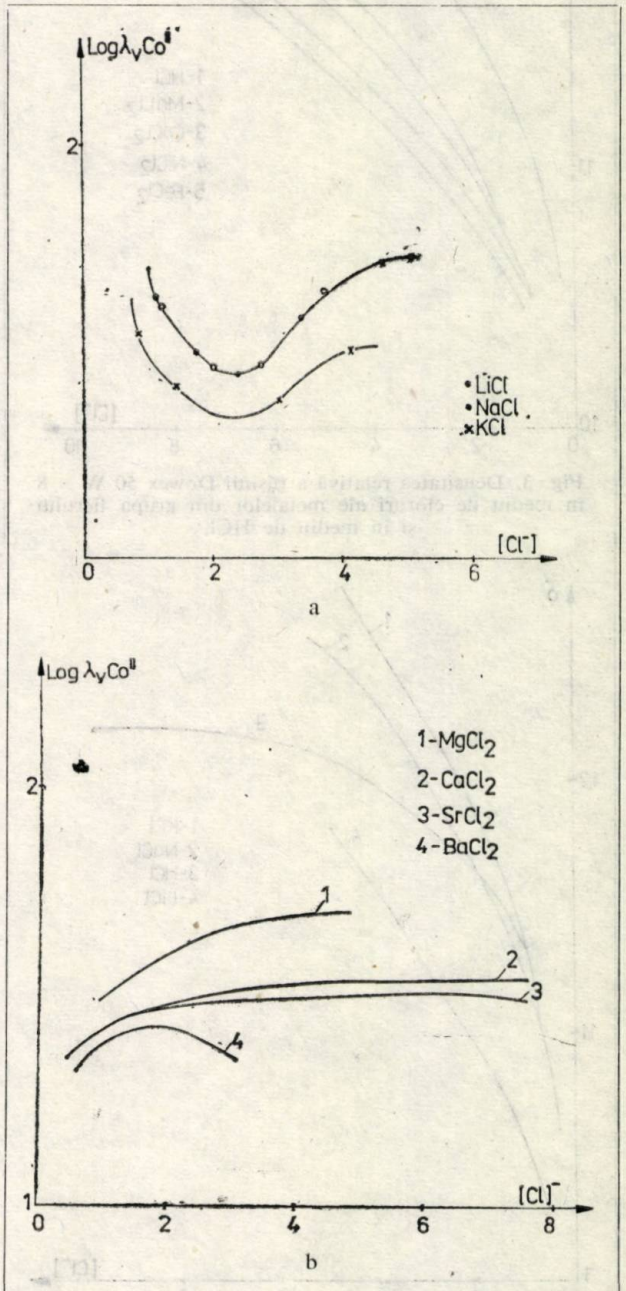


Fig. 2. Adsorbția Co(II) pe rășina anionică Dowex 1×8:

a — în mediu de cloruri ale metalelor alcaline; *b* — în mediu de cloruri ale metalelor alcalino-pământoase.

1] au emis o ipoteză potrivit căreia exaltarea adsorbției cationului impuritate în clorură se datorește fie unei schimbări a coeficientului de activitate a cationului adsorbit pe rășină, fie formării de complecși nedisociați la concentrații mari de LiCl [1].

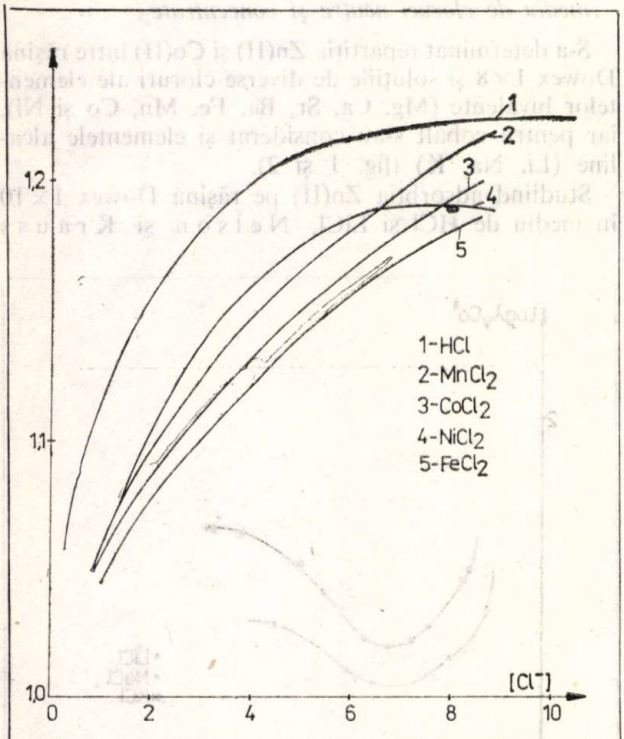


Fig. 3. Densitatea relativă a rășinii Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri ale metalelor din grupa fierului și în mediu de HCl.

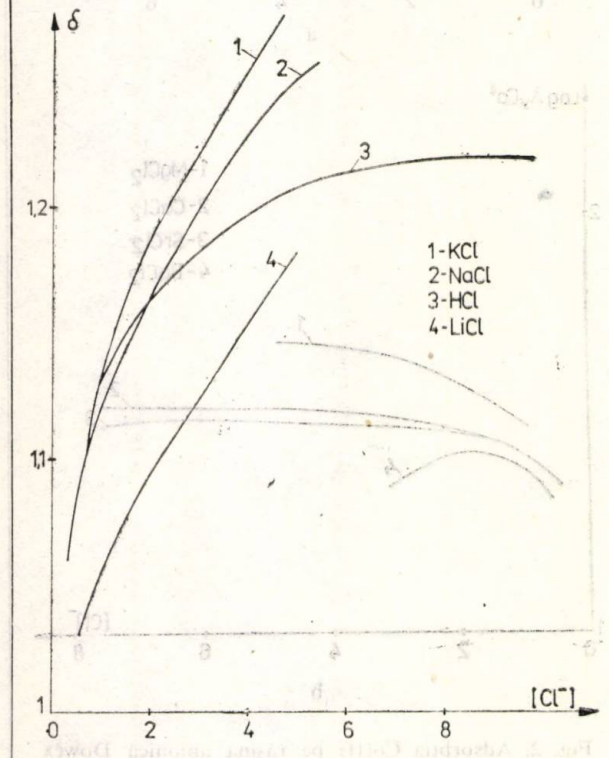


Fig. 4. Densitatea relativă a rășinii Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri alcaline și în mediu de HCl.

Horne [2] reia ipoteza formării complecșilor $(ZnCl_n)^{(n-2)-}$ și atribuie exaltarea formării perechilor de ioni în mediu cu constantă dielectrică mică. Gradul de asociere între cuplul anionic și cationul mediului (în cazul de față Li^+), pe care îl numește cation secundar, depinde, între altele, de mărimea acestuia din urmă. Horne a arătat că adsorbția Zn(II) în prezența clorurilor alcaline este cu atît mai mare cu cît raza ionică a cationului mediului de bază este mai mică. Acest efect este foarte bine marcat pentru seria de cloruri ale aminelor ai căror cationi au volum mare: $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ ... Fixarea Zn(II) pe rășină în soluții concentrate de cloruri de amine este mare pentru cationii cei mai mici de amine: CH_3NH^+ [2].

Măsurătorile de repartiție au arătat că adsorbția impurităților de Zn(II) și Co(II) de către rășina Dowex 1×8 în mediu de cloruri ale metalelor alcalino-pămîntoase și ale metalelor din grupa fierului urmează aceeași ordine de afinitate cu cea găsită de Horne.

Din figurile 1 și 2, rezultă că adsorbția zincului și a cobaltului în mediu de cloruri ale metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și ale celor din grupa fierului sînt clasate în ordinea următoare:

$$(\lambda_{Zn})_{MgCl_2} > (\lambda_{Zn})_{CaCl_2} > (\lambda_{Zn})_{SrCl_2} > (\lambda_{Zn})_{BaCl_2}$$

$$(\lambda_{Co})_{MgCl_2} > (\lambda_{Co})_{CaCl_2} > (\lambda_{Co})_{SrCl_2} > (\lambda_{Co})_{BaCl_2}$$

$$(\lambda_{Co})_{LiCl} > (\lambda_{Co})_{NaCl} > (\lambda_{Co})_{KCl}$$

$$(\lambda_{Zn})_{NiCl_2} > (\lambda_{Zn})_{CoCl_2} > (\lambda_{Zn})_{FeCl_2} > (\lambda_{Zn})_{MnCl_2}$$

și din curbele referitoare la adsorbția ionilor de cobalt în cloruri $FeCl_2$, $NiCl_2$ și $MnCl_2$ [6], rezultă:

$$(\lambda_{Co})_{NiCl_2} > (\lambda_{Co})_{FeCl_2} > (\lambda_{Co})_{MnCl_2}$$

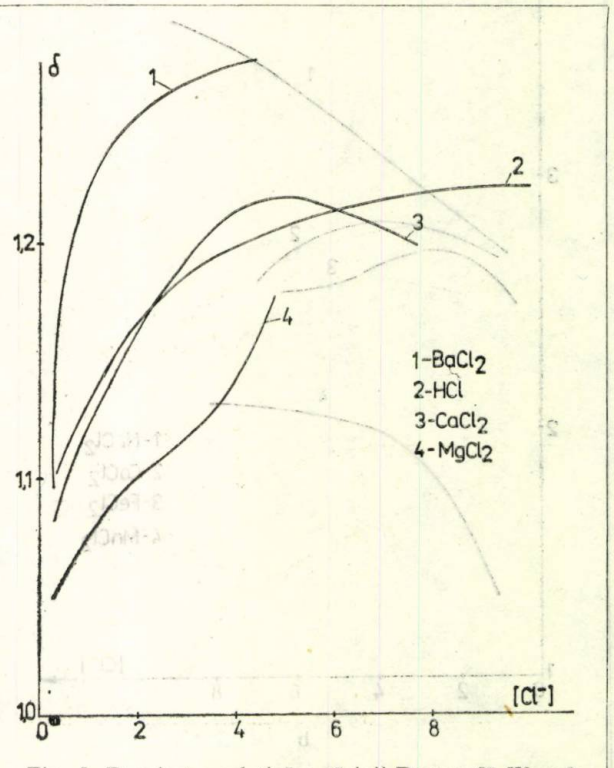


Fig. 5. Densitatea relativă a rășinii Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri alcalino-pămîntoase și în mediu de HCl.

Legarea cationului metalic de bază cu clorul scade, deci, coeficientul de activitate a clorului în soluție (γCl^-), care crește cu mărirea razei atomice a cationului în soluție. Coeficientul de activitate γCl^- crește de la litiu la potasiu, de la magneziu la bariu și de la nichel la mangan, respectînd aceeași ordine a razelor atomice ale ionilor.

Se constată că adsorbția Zn(II) și Co(II) pe rășina Dowex 1×8 depinde de coeficientul de activitate a clorului sub formă de cloruri. Cu cît este mai mică activitatea clorului, cu atît este mai mare adsorbția [7].

2. *Rășina Dowex* 50W×8

Comportarea rășinii a fost studiată în prezența soluțiilor de HCl și de cloruri neutre. Rășina Dowex 50W×8 este un polistiren cu grupa funcțională $-SO_3^-$ (8%). Grupa funcțională rămîne legată de rășină, în timp ce protonii H^+ sînt liberi să se deplaseze în interiorul granulelor. Forțele electrostatice dintre ionii de semn contrar îi mențin în interiorul granulelor, deoarece acestea trebuie să rămînă neutre din punct de vedere electric. Rășina este pusă inițial în forma H^+.

Capacitatea de schimb este de 5 mechiv/g rășină uscată. Rășina este stabilă pînă la 60°C. O încălzire prelungită la temperaturi de peste 60°C, în aer sau în vid parțial, degradează rășina, care devine inutilizabilă.

Densitatea relativă a rășinii în apă pură, dublu distilată, este de 0,43 g (aceasta se ia ca unitate de densitate).

S-a măsurat variația volumului de rășină în funcție de normalitatea soluțiilor, exprimată în clorură Cl^-, și s-a calculat densitatea relativă. Figura 3 prezintă variația densității relative δ în funcție de normalitatea în clor (Cl^-) a soluțiilor de cloruri ale metalelor din grupa fierului: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II). Se observă că variația densității relative este apreciabilă cu creșterea concentrației, dar se modifică puțin de la o clorură la alta.

Pentru a se înțelege mai bine comportarea rășinii Dowex 50W×8 în mediu de clorură neutră, s-a măsurat variația δ în mediu de cloruri ale metalelor alcaline (Li, Na, K) și alcalino-pămîntoase (Mg, Ca, Sr, Ba) (fig. 4 și 5). Se observă că variația densității relative este influențată atît de concentrația în clor, cît și de tipul de clorură.

Atunci cînd soluția de clorură neutră pătrunde în rășină, volumul acesteia variază și corespunde la o concentrație și la o variație de energie liberă:

$$\Delta G = -\pi (v_i - v_f)$$

unde: π este presiunea de gonflare; v_i și v_f sînt volumele inițial și final al rășinii.

Pe de altă parte:

$$\Delta G = -RT \ln K_{M/H}$$

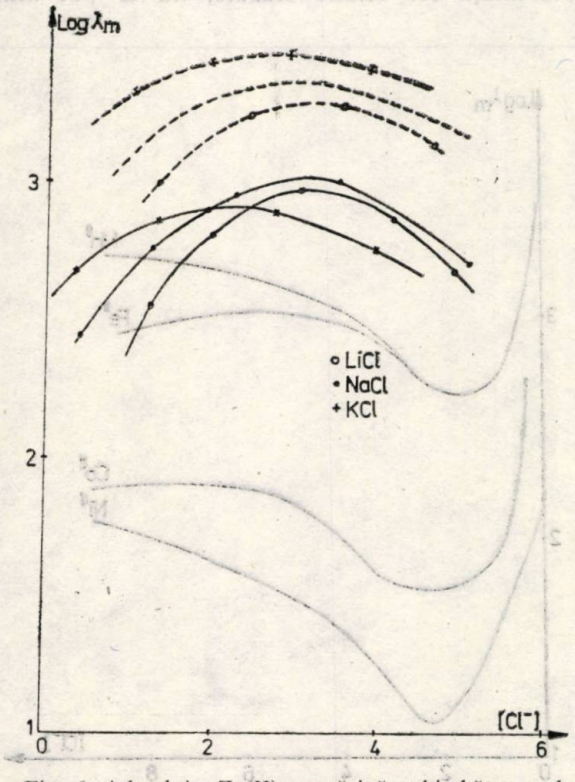


Fig. 6. Adsorbția Zn(II) pe rășină schimbătoare de cationi Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri ale metalelor alcaline (—). și aceleași cloruri la care s-a adăugat HCl 0,1 N (.....).

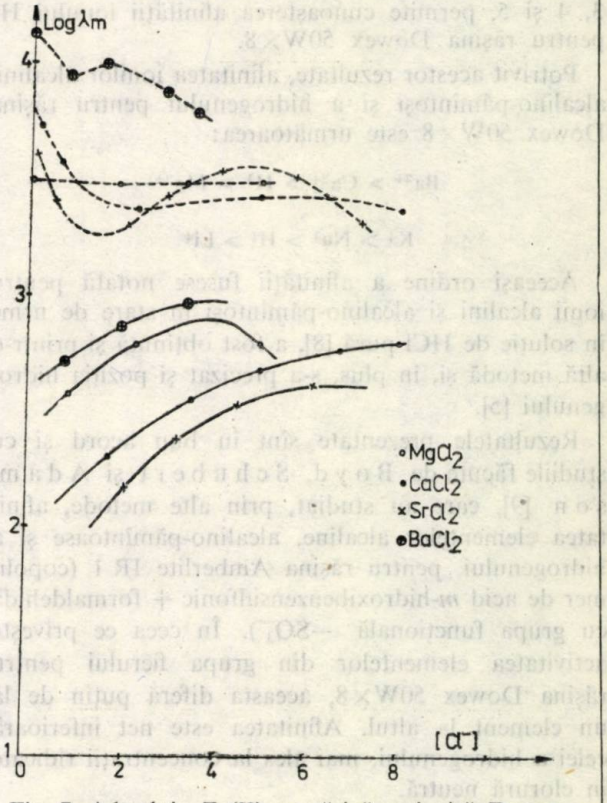


Fig. 7. Adsorbția Zn(II) pe rășină cationică Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri ale metalelor alcalino-pămîntoase (—) și în același mediu la care s-a adăugat HCl 0,1 N (.....)

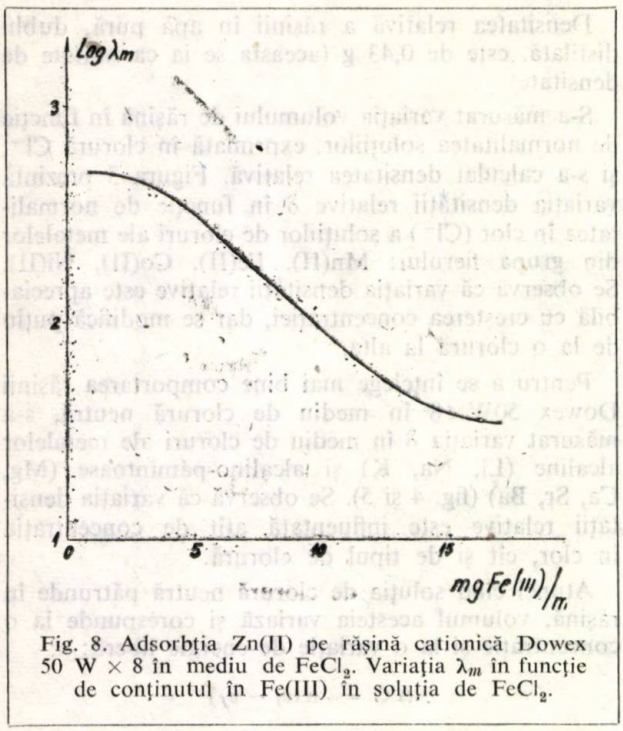


Fig. 8. Adsorbția Zn(II) pe rășină cationică Dowex 50 W × 8 în mediu de $FeCl_3$. Variația λ_m în funcție de conținutul în Fe(III) în soluția de $FeCl_3$.

Cu cît concentrația este mai mare, cu atît valoarea energiei libere (ΔG) este mai mare în valoare absolută și, deci, afinitatea metalului (M) pentru rășină este mai mare.

Studiul variației δ în mediu de HCl pur în funcție de concentrație, reprezentat prin curbele din figurile 3, 4 și 5, permite cunoașterea afinității ionului H^+ pentru rășina Dowex 50W×8.

Potrivit acestor rezultate, afinitatea ionilor alcalini, alcalino-pămîntoși și a hidrogenului pentru rășina Dowex 50W×8 este următoarea:

$$Ba^{2+} > Ca^{2+} > H^+ > Mg^{2+}$$

$$K^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$$

Aceeași ordine a afinității fusese notată pentru ionii alcalini și alcalino-pămîntoși în stare de urme în soluție de HCl pură [8], a fost obținută și printr-o altă metodă și, în plus, s-a precizat și poziția hidrogenului [5].

Rezultatele prezentate sînt în bun acord și cu studiile făcute de Boyd, Schubert și Adamson [9], care au studiat, prin alte metode, afinitatea elementelor alcaline, alcalino-pămîntoase și a hidrogenului, pentru rășina Amberlite IR 1 (copolimer de acid *m*-hidroxibenzensulfonic + formaldehidă cu grupa funcțională $-SO_3^-$). În ceea ce privește activitatea elementelor din grupa fierului pentru rășina Dowex 50W×8, aceasta diferă puțin de la un element la altul. Afinitatea este net inferioară celei a hidrogenului, mai ales la concentrații ridicate în clorură neutră.

Afinitatea metalelor din grupa fierului devine comparabilă cu cea a hidrogenului pentru soluții diluate ($< 0{,}5$ N Cl^-). În aceste condiții, adsorbția elementelor de către rășină este facilitată. Totuși, adsorbția pe rășină în mediu de HCl diluat a cationilor metalici în stare de urme este mică [9].

Adsorbția zincului în mediu de cloruri ale metalelor din grupa fierului

Pentru aprofundarea mecanismului de schimb cationic și a exaltării adsorbției elementelor deja observate și pentru a avea o bază de comparație, s-a studiat adsorbția zincului în stare de urme pe rășina Dowex 50W×8 în mediu de cloruri alcaline (Li, Na, K), alcalino-pămîntoase (Mg, Ca, Sr, Ba) și ale metalelor din grupa fierului (Mn, Fe, Co, Ni) [10].

Figura 6 prezintă adsorbția zincului radiotrasor pe rășină Dowex 50W×8, în mediu de cloruri de metale alcaline. Adsorbția zincului variază cu normalitatea în clor și cu elementul considerat. În mediu de cloruri neutre alcaline cu normalitate sub 2, afinitatea zincului pentru rășina cationică Dowex 50W×8 este: $(Zn)_K > (Zn)_{Na} > (Zn_{Li})$ și pentru soluții mai concentrate ordinea afinității devine: $(Zn)_{Na} > (Zn)_{Li} > (Zn)_K$.

Inversiunea afinității anumitor elemente în stare de urme pentru rășina cationică a fost, de asemenea, observată în mediu de ioni de clor, clorat, azotat și acetat [8].

Figura 7 prezintă variația λ_m a Zn(II) în funcție de concentrația în clor în mediul de cloruri de metale alcalino-pămîntoase, pe rășină Dowex 50W×8. Se observă o puternică variație a adsorbției zincului de la o clorură la alta.

Pentru clorurile de bariu și magneziu, din cauza solubilității lor relativ scăzute, nu se pot atinge

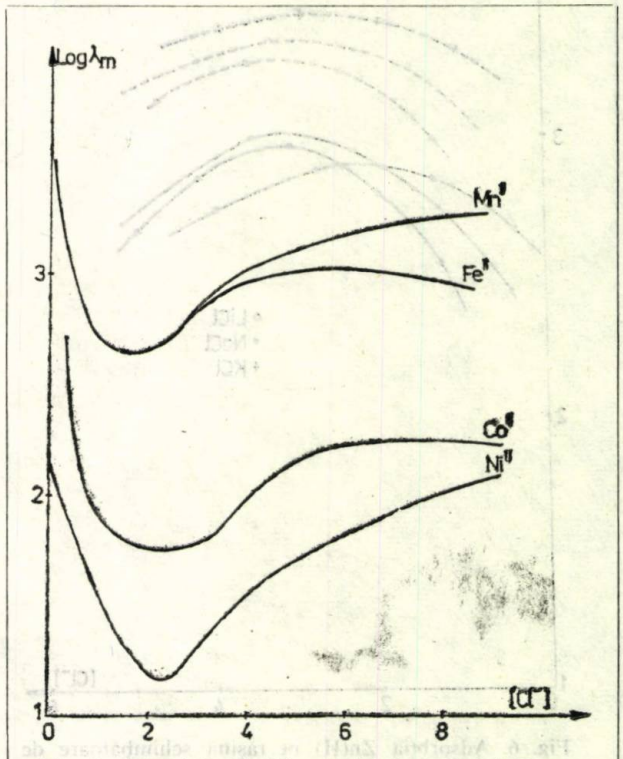


Fig. 9. Adsorbția Zn(II) pe rășină cationică Dowex 50 W × 8 în mediu de cloruri ale metalelor din grupa fierului ($MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ și $NiCl_2$).

concentrații mari în Cl^-. Pentru normalități Cl^- mai mici decît Cl^-4N se poate stabili ordinea afinității zincului pentru rășina Dowex 50W×8:

$$(Zn)_{Ba} > (Zn)_{Mg} > (Zn)_{Ca} > (Zn)_{Sr}$$

S-a studiat variația λ_m a Zn(II) radiotrasor în mediu de cloruri ale metalelor din grupa fierului.

Adsorbția zincului pe rășina Dowex 50W×8 în mediu de $FeCl_2$ neutră este influențată de prezența Fe(III) în soluție (fig. 8). Influența fierului trivalent se manifestă la conținuturi mai mari de 2 mg Fe(III)/ml. Pentru acest motiv s-a lucrat cu soluții proaspete de $FeCl_2$, dozat ca Fe(III), la punctul de echilibru cu rășina; în figura 9 s-au prezentat numai rezultatele de partaj al zincului în mediu de $FeCl_2$ ce conține mai puțin de 2 mg Fe(III)/ml.

Pentru toate concentrațiile în clor studiate, afinitatea zincului pentru rășina Dowex 50W×8 este următoarea:

$$(Zn)_{Mn} > (Zn)_{Fe} > (Zn)_{Co} > (Zn)_{Ni}$$

și poate fi pusă în legătură cu raza ionului metalului considerat, care crește de la mangan la nichel.

Această ordine de afinitate este aproximativ respectată pentru mediul de cloruri alcaline, dar nu se mai respectă pentru clorurile alcalino-pămîntoase (fig. 5 și 6). Dacă soluțiile sînt mai puțin acidulate (HCl 0,1N), ordinea afinității este complet restabilită în cazul ionilor alcalini.

Studiul adsorbției elementelor din urme în medii de cloruri ale metalelor din grupa fierului, ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase relevă că adsorbția pe rășină se face printr-un veritabil schimb ionic. Pentru metalul bivalent M^{2+}, ecuația de schimb este următoarea:

$$2H^+ - R + (M^{2+})_S \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} M^{2+} - R_2 + 2(H^+),$$

R fiind grupa funcțională a rășinii cationice, iar S indică faptul că elementul considerat se află în faza soluție. La echilibru se poate scrie:

$$K_{M^{2+}/H} \cdot \Gamma_{M/H} = \frac{(M^{2+})_R \cdot (H^2)_S \cdot (\gamma^{M^{2+}})_R \cdot (\gamma^H)_R^2}{(M^{2+})_S \cdot (H)_R^2 \cdot (\gamma^{M^{2+}})_S \cdot (\gamma^H)_R^2} = 1,$$

unde: $\Gamma_{M/H}$ este coeficientul de selectivitate; γ coeficienții de activitate între rășină și soluție.

Considerînd repartiția elementului M, prin definiție, $\lambda_m = (M)_R/(M)_S$ [6], combinat cu relația precedentă, conduce la formula:

$$\lambda_m = \frac{(H)_R^2 \cdot (\gamma^M)_S \cdot (\gamma^H)_R^2}{(H)_S^2 \cdot (\gamma^M)_R \cdot (\gamma^H)_S^2}$$

Pe de altă parte, Boyd și colaboratorii [9] au arătat că afinitatea elementelor pentru rășina cationică Amberlite IR este cu atît mai mare cu cît variația energiei sale libere de adsorbție $-\Delta G_{M/R}$ — este mai mică:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$= -RT \cdot \ln K_{M/H} + \ln \frac{(\gamma^{M^{2+}})_R \cdot (\gamma^H)_S^2}{(\gamma^{M^{2+}})_S \cdot (\gamma^H)_R^2}$$

Coeficientul de repartiție a zincului (λ_m) este invers proporțional cu coeficientul de activitate a hidrogenului în soluție, la puterea a doua. Energia liberă de adsorbție este direct proporțională cu coeficientul de activitate a hidrogenului în soluție, la puterea a doua.

Concentrația hidrogenului în soluții variază foarte puțin și poate fi considerată constantă. Coeficientul de activitate a hidrogenului în soluții variază de la un mediu la altul; în această situație există ordinea [11]:

$$(\gamma^{H^+})_{LiCl} > (\gamma^{H^+})_{NaCl} > (\gamma^{H^+})_{KCl}$$

Pentru soluțiile în care coeficientul de activitate a hidrogenului în faza apoasă este mare, zincul este slab adsorbit.

Adsorbția zincului pe rășină Dowex 50W×8 crește cu scăderea valorii coeficientului de activitate a hidrogenului în faza apoasă.

Adaosul de HCl la o concentrație de 0,1 N conduce la scăderea coeficientului de activitate a hidrogenului în soluție [12]; în acest caz, se observă o creștere a adsorbției zincului pe rășina cationică.

Concluzii

Adsorbția pe rășina anionică Dowex 1×8 confirmă datele lui Horn referitoare la clorura de amine [2]. Fixarea zincului și cobaltului este determinată de mărimea cationului clorurii mediului în care are loc schimbul ionic.

Referitor la rășina cationică Dowex 50W×10 s-a determinat afinitatea ionilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase și a hidrogenului în mediu de cloruri prin metoda variației densității relative a rășinii și s-au comparat datele lui Boyd referitoare numai la unele elemente.

Datele de adsorbție s-au comparat cu datele termodinamice.

Bibliografie

1. NELSON, F. și KRAUSS, K. A., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p, 5 916.
2. HORNE, R. A., J. Phys. Chem., **61**, 1957, p. 1 651 și **62**, 1958, p. 873.
3. RYAN, J. L. și WHEELWRIGHT, E. J., Ind. Eng. Chem., **51**, 1959, p. 60.
4. NARDIN, M., WACHE, A. M. și KINH, V. Q., Mem. Sci. Rev. Metal., **66**, 1969, p. 311.
5. NARDIN, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1971, p. 3 905.
6. DINU, M., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 8, 1985, p. 722.
7. NARDIN, M., Thése doctorat d'Etat en Sciences Physiques, Paris, nr. AO 4535 (CNRS), 23 iunie 1970.
8. WHITNEY, D. C. și DIAMOND, R. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1965, p. 219 și Inorg. Chem., 2, 1963, p. 1 284.
9. BOYD, G. E., SCHUBERT, J. și ADAMSON, A. W., J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 2 818.
10. NARDIN, M., C.R. Acad. Sci., Paris, **270C**, 1970, p. 453.
11. HARNED, H. S. și OWEN, B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963, p. 593.
12. GUGGENHEIM, E. A., Thermodynamics, an andvanced treatment for chemist and physicists, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1949, p. 307.

Intrat în redacție: 10.IV.1984

LIVIU ONICIU
ELEONORA MARIA RUS
DELIA CONSTANTIN
FLORENTINA CIOMOŞ

Electrozi de zinc pentru acumulatoare alcaline

C.Z.: 621.355.8:621.3.032.2

Este prezentată funcţionarea electrodului de zinc în acumulatoarele alcaline nichel-zinc. Au fost preparaţi electrozi de zinc prin presarea de ace şi fibre de zinc obţinute prin electrodepunere. S-a urmărit efectul adaosului de ZnO şi Pb^{2+} în electrolit asupra performanţelor celulei Ni-Zn.

The paper deals with the functioning of zinc electrode in alkaline Ni-Zn batteries. Some zinc electrodes were electrolitically prepared by pressing zinc pins and fibres obtained by electrodepositing. The effect of ZnO and Pb^{2+} addition in electrolyte on the performances of Ni-Zn cell was studied.

В работе изложено функционирование цинкового электрода в щелочных никель-цинк аккумуляторах. Были изготовлены цинковые электроды прессованием цинковых иголок и ниток, полученных злектроотложением. Изучен эффект добавки ZnO и Pb^{2+} в электролит на показатели ячейки Ni-Zn.

Acumulatoarele alcaline, cu anozi de zinc, realizate încă din secolul trecut [1], se bucură de o atenţie deosebită în U.R.S.S., S.U.A., R.F.G. şi Japonia, datorită următoarelor avantaje şi performanţe:

— tensiune de descărcare uniformă;
— anduranţă satisfăcătoare (> 300 cicluri);
— densitate de energie bună (40—60 Wh/kg);
— rezistenţă la şocuri mecanice şi electrice;
— întreţinere simplă;
— funcţionare între limite largi de temperatură (—45 şi +50°C).

Sînt demne de reţinut performanţele menţionate şi pentru cuplul Ni — Zn, chiar dacă depăşirea lor este limitată de electrodul de zinc, a cărui coroziune (mai ales la temperaturi ridicate) cauzează o autodescărcare, care este supărătoare şi care se pasivează în cursul polarizării anodice (descărcare) [2—5]. În general, există două cauze care determină formarea stratului pasiv pe suprafaţa electrodului de zinc, şi anume precipitarea ZnO din soluţie şi incapacitatea electrolitului de a dizolva $Zn(OH)_2$ cu viteza cu care acesta se formează [6, 7].

Pentru depasivare, în timpul descărcării, se recomandă vibrarea electrozilor, reciclarea electrolitului sau adaosul de ioni de Cl^-, F^-, Br^-, ClO_4^-, ClO_3^-, BrO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^- sau CH_3COO^- [8].

Un alt dezavantaj esenţial în funcţionarea electrozilor de Zn îl constituie formarea dendritelor, care în timpul încărcării acumulatorului, pot scurtcircuita sistemul.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ELEONORA MARIA RUS, chim. DELIA CONSTANTIN şi chim. FLORENTINA CIOMOŞ, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică —. Colectiv Cluj-Napoca.

Depozitul dendritic este favorizat de limitarea datorată transportului de masă al zincatului în procesul de electrodepunere a Zn.

Soluţiile recomandate pentru rezolvarea problemelor ridicate de electrodul de Zn conduc la o diversificare a metodelor de preparare a lui; se disting, astfel, electrozi electroformaţi, sinterizaţi, presaţi şi pastaţi. Cel dintîi tip de electrozi, utilizat în general la temperaturi joase, se obţine prin depunerea zincului, dintr-o baie alcalină de ZnO, pe un suport metalic colector, dar aderenţa depunerilor ridică probleme serioase în condiţiile de funcţionare a electrozilor.

Electrozii sinterizaţi (la 750°C) se obţin pornind de la oxidul de zinc sub formă de pulbere. Porozitatea electrodului se realizează prin introducerea în pulberea de zinc a unor răşini, insolubile în electrolitul acumulatorului, dar solubile într-un solvent obişnuit. Un neajuns îl constituie lipsa de control a porozităţii.

Ultimele două tipuri de electrozi, conţinînd un amestec de pulbere de zinc şi un gel, prezintă inconveniente legate de apariţia unor pile locale, datorită impurităţilor din pulberea de Zn, de degajarea puternică de gaze, datorată prezenţei gelului, de scăderea rezistenţei mecanice în urma distrugerii oxidative a gelului şi de micşorarea eficienţei volumice a electrodului, dacă se are în vedere inactivitatea electrochimică a gelului.

Rezultate şi discuţii

Ţinînd cont de avantajele acumulatoarelor alcaline cu anozi de Zn, şi mai ales de f.e.m. ridicată (1,7 V) a cuplului Ni — Zn, cercetările efectuate au urmărit

LIVIU ONICIU
ELEONORA MARIA RUS
DELIA CONSTANTIN
FLORENTINA CIOMOŞ

Electrozi de zinc pentru acumulatoare alcaline

C.Z.: 621.355.8:621.3.032.2

Este prezentată funcţionarea electrodului de zinc în acumulatoarele alcaline nichel-zinc. Au fost preparaţi electrozi de zinc prin presarea de ace şi fibre de zinc obţinute prin electrodepunere. S-a urmărit efectul adaosului de ZnO şi Pb^{2+} în electrolit asupra performanţelor celulei Ni-Zn.

The paper deals with the functioning of zinc electrode in alkaline Ni-Zn batteries. Some zinc electrodes were electrolitically prepared by pressing zinc pins and fibres obtained by electrodepositing. The effect of ZnO and Pb^{2+} addition in electrolyte on the performances of Ni-Zn cell was studied.

В работе изложено функционирование цинкового электрода в щелочных никель-цинк аккумуляторах. Были изготовлены цинковые электроды прессованием цинковых иголок и ниток, полученных злектроотложением. Изучен эффект добавки ZnO и Pb^{2+} в электролит на показатели ячейки Ni-Zn.

Acumulatoarele alcaline, cu anozi de zinc, realizate încă din secolul trecut [1], se bucură de o atenţie deosebită în U.R.S.S., S.U.A., R.F.G. şi Japonia, datorită următoarelor avantaje şi performanţe:

— tensiune de descărcare uniformă;
— anduranţă satisfăcătoare (> 300 cicluri);
— densitate de energie bună (40—60 Wh/kg);
— rezistenţă la şocuri mecanice şi electrice;
— întreţinere simplă;
— funcţionare între limite largi de temperatură (—45 şi +50°C).

Sînt demne de reţinut performanţele menţionate şi pentru cuplul Ni — Zn, chiar dacă depăşirea lor este limitată de electrodul de zinc, a cărui coroziune (mai ales la temperaturi ridicate) cauzează o autodescărcare, care este supărătoare şi care se pasivează în cursul polarizării anodice (descărcare) [2—5]. În general, există două cauze care determină formarea stratului pasiv pe suprafaţa electrodului de zinc, şi anume precipitarea ZnO din soluţie şi incapacitatea electrolitului de a dizolva $Zn(OH)_2$ cu viteza cu care acesta se formează [6, 7].

Pentru depasivare, în timpul descărcării, se recomandă vibrarea electrozilor, reciclarea electrolitului sau adaosul de ioni de Cl^-, F^-, Br^-, ClO_4^-, ClO_3^-, BrO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^- sau CH_3COO^- [8].

Un alt dezavantaj esenţial în funcţionarea electrozilor de Zn îl constituie formarea dendritelor, care în timpul încărcării acumulatorului, pot scurtcircuita sistemul.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ELEONORA MARIA RUS, chim. DELIA CONSTANTIN şi chim. FLORENTINA CIOMOŞ, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică —. Colectiv Cluj-Napoca.

Depozitul dendritic este favorizat de limitarea datorată transportului de masă al zincatului în procesul de electrodepunere a Zn.

Soluţiile recomandate pentru rezolvarea problemelor ridicate de electrodul de Zn conduc la o diversificare a metodelor de preparare a lui; se disting, astfel, electrozi electroformaţi, sinterizaţi, presaţi şi pastaţi. Cel dintîi tip de electrozi, utilizat în general la temperaturi joase, se obţine prin depunerea zincului, dintr-o baie alcalină de ZnO, pe un suport metalic colector, dar aderenţa depunerilor ridică probleme serioase în condiţiile de funcţionare a electrozilor.

Electrozii sinterizaţi (la 750°C) se obţin pornind de la oxidul de zinc sub formă de pulbere. Porozitatea electrodului se realizează prin introducerea în pulberea de zinc a unor răşini, insolubile în electrolitul acumulatorului, dar solubile într-un solvent obişnuit. Un neajuns îl constituie lipsa de control a porozităţii.

Ultimele două tipuri de electrozi, conţinînd un amestec de pulbere de zinc şi un gel, prezintă inconveniente legate de apariţia unor pile locale, datorită impurităţilor din pulberea de Zn, de degajarea puternică de gaze, datorată prezenţei gelului, de scăderea rezistenţei mecanice în urma distrugerii oxidative a gelului şi de micşorarea eficienţei volumice a electrodului, dacă se are în vedere inactivitatea electrochimică a gelului.

Rezultate şi discuţii

Ţinînd cont de avantajele acumulatoarelor alcaline cu anozi de Zn, şi mai ales de f.e.m. ridicată (1,7 V) a cuplului Ni — Zn, cercetările efectuate au urmărit

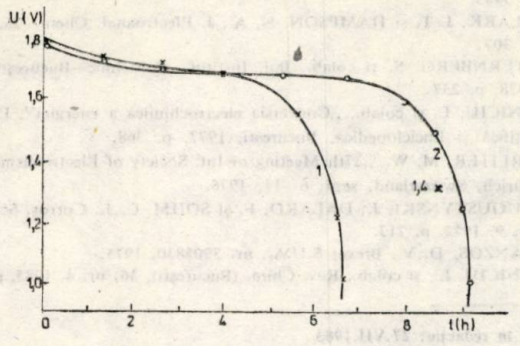


Fig. 1. Curbe de descărcare:
1 — anod din pulbere de Zn; *2* — anod din ace și fibre de Zn.

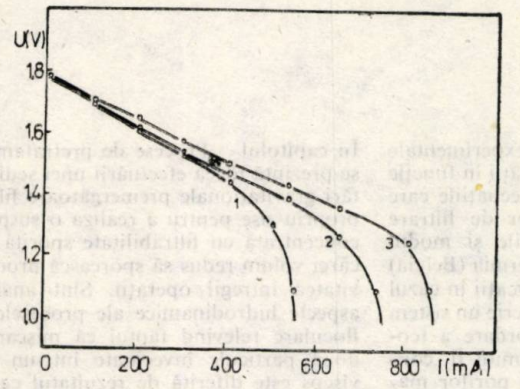


Fig. 2. Curbe de polarizare:
1 — fără adaosuri în electrolit; *2* — cu adaos de ZnO; *3* — cu adaos de Pb^{2+}.

realizarea unor electrozi de Zn eficienți. Dintre tipurile de electrozi de Zn descriși în literatura de specialitate au fost aleși electrozii presați, din compoziția cărora a fost eliminat liantul (gelul).

Pentru realizarea electrozilor au fost folosite ace și fibre de Zn, preparate electrolitic. Avînd o structură monocristalină, fibrele și acele de Zn sînt stabile, au o suprafață specifică foarte mare, un grad înalt de puritate și nu sînt piroforice [9].

Prepararea materialului activ s-a făcut utilizînd un anod de Zn, de înaltă puritate (99,99%), și drept catod o bară de Zn, cu diametrul de 5,11 mm; electrolitul era o soluție apoasă de $ZnCl_2$ 47%.

Fibrele de Zn s-au obținut la temperatura de 25°C, iar acele, la temperaturi mai ridicate (80°C).

Electrozii, avînd dimensiunile: 106×44×1,3 mm, s-au realizat prin presarea materialului activ pe un reofor, colector de curent, din nichel. Pentru comparație, au fost preparați și electrozi din pulbere de Zn, legați cu teflon, sinterizați la 370°C.

Testarea electrozilor s-a efectuat prin asamblarea lor într-o celulă Ni — Zn cu electrolit alcalin (KOH 6N).

Prepararea electrozilor de Ni utilizați este descrisă într-o altă lucrare [10].

Urmărind curbele de descărcare înregistrate în celule avînd același electrod de nichel și anozii din pulbere de Zn, respectiv din ace și fibre de Zn (fig. 1), se poate deduce superioritatea celor din urmă; capacitatea celulei, în cel de-al doilea caz, este de 1,4 ori mai mare.

Pentru a se îmbunătăți funcționarea, celulei, în electrolit, s-au adăugat ZnO și ioni de plumb. Curbele de polarizare (fig. 2) reflectă îmbunătățirea performanțelor, mai ales la densități de curent ridicate. Efectul plumbului se poate atribui inhibării dendritelor în urma codepunerilor cu zincul și a blocării depunerii ulterioare de zinc în cristalitele respective.

Comportarea celulei, avînd o capacitate teoretică de 150 mAh, la trei regimuri de descărcare, este ilustrată în figura 3.

O creștere a capacității de funcționare a celulei s-a observat în cazul descărcării intermitente (fig. 4).

După cum se observă, la o descărcare în două etape (curbele *2a* și *2b*), capacitatea a crescut de 1,2 ori, iar la descărcarea în patru etape, de 1,72 ori (curbele *3*).

Concluzii

Electrozii de Zn, tip presați, realizați fără adaos de gel prezintă o capacitate de descărcare ridicată.

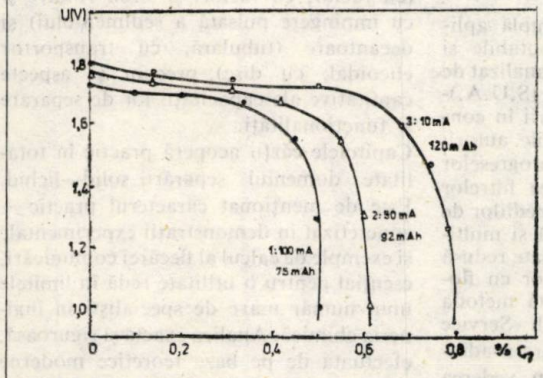


Fig. 3. Curbe de descărcare la valori diferite ale curentului de descărcare:
1 — 100 mA; *2* — 50 mA; *3* — 10 mA).

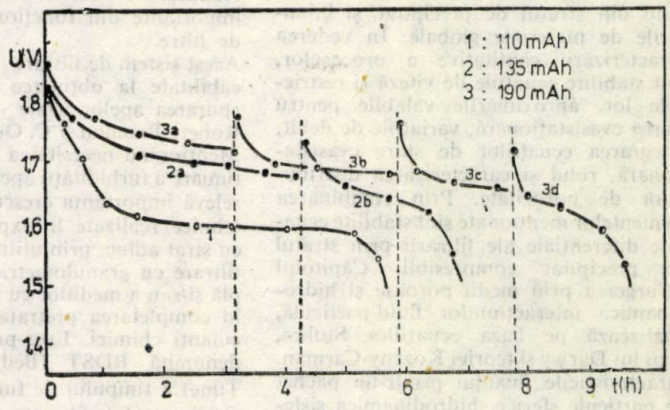


Fig. 4. Curbe de descărcare:
1 — descărcare într-o etapă; *2* — descărcare în două etape; *3* — descărcare în patru etape.

Folosirea acelor şi fibrelor de Zn drept material activ este indicată din punctul de vedere al suprafeţei de reacţie mai mari.

Adaosurile de ZnO şi Pb^{2+} la electrolit inhibă formarea dendritelor, în timpul încărcării celulei, permiţînd îmbunătăţirea funcţionării acumulatorului.

Descărcarea intermitentă prelungeşte durata de funcţionare eficientă a celulei.

Bibliografie

1. GRACIOV, I. C., „Acumulatori alcalini", Ed. Energetică de Stat, 1953, p. 19.
2. FARR, J. P. G. şi HAMPSON, N. A., J. Electroanal. Chem., 13, 1967, p. 433.
3. FARR, J. P. G. şi HAMPSON, N. A., Trans. Faraday Soc., 62, 1966, p. 3493.
4. CLARK, J. T. şi HAMPSON, N. A., J. Electroanal. Chem., 26, 1970, p. 307.
5. STERNBERG, S. şi colab., Bul. Institut. Politehnic–Bucureşti, 40, 1978, p. 237.
6. ONICIU, L. şi colab., „Conversia electrochimică a energiei", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977, p. 368.
7. BREITER, M. W., „27th Meeting of Int. Society of Electrochemistry", Zürich, Switzerland, sept. 6—11, 1976.
8. AUGUSTYNSKI, J., DALARD, F. şi SOHM, C. J., Corros. Sci., 12, nr. 9, 1972, p. 713.
9. LANZOS, D. V., Brevet S.U.A., nr. 3905830, 1975.
10. ONICIU, L. şi colab., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 4, 1985, p. 340

Intrat în redacţie: 27.VII.1983

recenzii

* * * Matematical Models and Designs Methods in Solid-liquid Separation. **Modele matematice şi metode de proiectare în separarea solid — lichid.** Ed. A. Rushton, Martinus Nijhoff Publishers, Olanda, 1985, 399 pag.

Pentru numeroase procese tehnologice separarea fazei solide fin divizate de un mediu lichid constituie o etapă importantă. Fie că se efectuează separarea solid-lichid din suspensii concentrate sau diluate, se limpezeşte un lichid tulbure, una din cele două faze şi adeseori ambele constituie produse valoroase, fiind necesară menţinerea unora din caracteristicile lor. În unităţile industriale, separarea solid—lichid poate constitui etapa determinantă a productivităţii procesului.

Capitolele lucrării, dintre care vom menţiona doar cîteva aici, prezintă aspecte practice ale operaţiei de separare solid — lichid, elemente teoretice legate de rezolvarea lor şi de caracterizarea lor cantitativă.

În capitolul „Noutăţi în teoria filtrării cu fază solidă compresibilă", se analizează echilibrul forţelor care acţionează asupra particulelor solide, rolul, influenţa şi modul de caracterizare a acestor particule, variaţia debitelor interne de fluid din stratul de precipitat şi bilanţurile de materiale globale. În vederea caracterizării cantitative a proceselor, sînt stabilite ecuaţiile de viteză şi restricţiile lor, aproximările valabile pentru starea cvasistaţionară, variaţiile de debit, integrarea ecuaţiilor de stare cvasistaţionară, rolul şi caracterizarea distribuţiilor de porozitate. Prin combinarea elementelor menţionate sînt stabilite ecuaţiile diferenţiale ale filtrării prin stratul de precipitat compresibil. Capitolul „Curgerea prin medii poroase şi hidrodinamica interacţiunilor fluid-particulă, analizează pe baza ecuaţiilor Stokes, legii lui Darwy şi teoriei Kozeny-Carman, caracteristicile fluxului printr-un pachet de particule sferice, hidrodinamica sistemului şi interacţiunile particulă—colectiv. Capitolul „Teoria filtrării. Formarea şi structura precipitatelor compresibile", prezintă ca bază date practice de rezistenţă la flux a precipitatelor în echipamentele de filtrare şi date experimentale de dependenţă a permeabilităţii în funcţie de compresiune, analizează ecuaţiile care descriu dinamica proceselor de filtrare prin precipitare compresibile şi modul lor de rezolvare. Jacques Hermia (Belgia) în „Filtrarea cu blocaj. Aplicaţii în cazul fluidelor nenewtoniene", descrie un sistem mai puţin cunoscut de abordare a teoriei filtrării al cărei caz limită îl constituie blocarea mecanică a porilor materialului filtrant de către particulele solide din suspensie. Prin extinderea analizei cantitative la sisteme cu blocaj parţial, în condiţiile fluidelor cu reologie nenewtoniană, se obţin ecuaţii cu utilitate în procesele industriale.

K. J. Ives (Anglia) este autorul studiului „Filtre cu strat adînc", analizînd aspectele fizice (fluxuri forţele care acţionează asupra particulelor, traiectoriile urmate de acestea) şi elaborînd metodele semiempirice pentru performanţele şi căderile de presiune în filtre. Cu aceste elemente, se stabilesc posibilităţile de optimizare pe criterii de productivitate maximă şi/sau cheltuieli minime pentru realizarea operaţiei. În final, stabilind elemente legate de operaţia de curăţire a materialului, filtrant şi de filtrare continuă, se realizează o descriere totală a aspectelor importante din funcţionarea acestui tip de filtre.

Acest sistem de filtrare — cu amplă aplicabilitate la obţinerea apei potabile şi epurarea apelor uzate — este analizat de Robert Bauman şi C. Oulmann (S.U.A.)-Menţionînd necesitatea reducerii în continuare a turbidităţii apei potabile, autorii relevă importanţa crescută a progreselor tehnice realizate în exploatarea filtrelor cu strat adînc, prin utilizarea mediilor de filtrare cu granulometrie dublă şi multiplă şi/sau a mediilor cu porozitate redusă în completarea pretratamentelor cu floculanţi chimici. Este prezentată metoda denumită BDST (Bed Depth Service Time) a timpului de funcţionare a adîncimii patului filtrant utilă în vederea determinării parametrilor de proiectare şi de estimare a caracteristicilor de reţinere a solidelor de către filtrele cu pat adînc.

În capitolul „Procese de pretratament" se prezintă ideea efectuării unei sedimentări gravitaţionale premergătoare filtrării propriu-zise pentru a realiza o suspensie concentrată cu filtrabilitate sporită şi al cărei volum redus să sporească productivitatea întregii operaţii. Sînt analizate aspecte hidrodinamice ale proceselor de floculare relevînd faptul că mişcarea a două particule învecinate într-un fluid viscos este diferită de rezultatul care se obţine prin combinarea mişcărilor lor separate. Interacţiunile sînt diferite pentru flocularea perikinetică (Browniană) sau ortokinetică (în gradient de viteză). Turbulenţa intervine în proces într-un mod care poate fi caracterizat prin energia cinetică medie pe unitatea de masă şi prin corelaţia vitezelor a două puncte diferite ale fluidului, determinînd dezagregarea flocoanelor.

Utilizarea adjuvanţilor de filtrare este descrisă în „Ecuaţiile filtrării cu strat predepos pentru sepuri plate şi cilindrice." După elaborarea modelelor matematice care descriu cantitativ procesul, este discutată procedura experimentată de determinare a rezistenţei specifice, cu prezentarea unor exemple de calcul. „Separarea prin centrifugare" analizează principalele tipuri de centrifuge filtrante (cu raclor, cu raclori şi sifon rotativ şi cu împingere pulsată a sedimentului) şi decantoare (tubulară, cu transportor elicoidal, cu disc), precum şi aspecte cantitative ale capacităţii lor de separare şi funcţionalităţi.

Capitolele cărţii acoperă practic în totalitate domeniul separării solid—lichid. Este de menţionat caracterul practic — concretizat în demonstraţii experimentale şi exemple de calcul al fiecărei comunicări, esenţial pentru o utilitate redă în limitele unui număr mare de specialişti în ingineria chimică. Analiza exactă şi riguroasă, efectuată de pe baze teoretice moderne a problemelor, determină importanţa acestei lucrări pentru cunoaşterea operaţiilor implicate în separarea lichid—solid.

S. NICULESCU

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Transferul de masă în regim nestaţionar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă

C.Z.: 66.012.2

Lucrarea formulează şi rezolvă modelul matematic al transferului de substanţă de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă, în regim nestaţionar. Rezultatele se obţin în urma integrării numerice a ecuaţiei transferului de masă sub formă integrală, printr-o metodă implicită cu trei nivele de discretizare, la care se ataşează soluţia cîmpului de viteze obţinută de Hadamard — Rybczynski. Simulările făcute evidenţiază independenţa cîmpului de concentraţie de condiţiile hidrodinamice din exteriorul picăturii, în primele momente de desfăşurare a problemei, şi influenţa hotărîtoare a coeficientului de difuziune asupra valorii şi legii de variaţie a coeficientului momentan de transfer de masă.

The paper formulates and solves the mathematical model of substance transfer from a spheric droplet to a liquid in viscous flow, in nonstationary regime. The results are obtained after the numeric integration of the equation of mass transfer under integral form, by an implicit method with three discretization levels, to which the solution of the rates field obtained by Hadamard and Rybczynski is attached. The simulations performed evidentiate the independence of the concentration field from the hydrodynamic conditions from outside the droplet during the first moments of the development of the problem and the decisive influence of the diffusion coefficient on the value and variation law of the momentary mass transfer coefficient.

В работе формулируется и решается математическая модель передачи вещества от сферической капли к жидкости, находящейся в нестационарном режиме вязкого течения. Результаты получаются численным интегрированием уравнения массопередачи в интегральном виде, методом с тремя уровнями дискретности в объединении с решением поля скоростей, полученным Хадамардом-Рыбчинским. Сделанные симулирования выявляют независимость поля концентрации от гидродинамических условий вне капли в первые моменты развертывания проблемы и решающее влияние коэффициента диффузии на величину и закономерность вариации мгновенного коэффициента массопередачи.

Modelul matematic care descrie transferul de masă în regim nestaţionar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă este alcătuit din sistemul de ecuaţii cu derivate parţiale scrise pentru conservarea momentului, a masei totale şi a componentului transferabil. Ipotezele simplificatoare discutate în lucrarea [1] determină următoarea formă pentru ecuaţia cîmpului de concentraţie:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right] \quad (1)$$

cu condiţiile la limită:

$$\text{la } \tau = 0 \quad r > R \quad c = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{la } \tau \geqslant 0 \quad r = R(\tau) \quad c = c_i \quad (2.2)$$

$$\text{la } \tau > 0 \quad r \to \infty \quad c \to 0 \quad (2.3)$$

Fizic, ecuaţia descrie transferul de masă de la o picătură sferică formată dintr-un lichid unar într-un lichid în curgere vîscoasă, care la momentul iniţial nu conţine componentul difuzabil. În timp, frontiera picăturii se deplasează, iar cîmpul de concentraţie tinde spre valorile obţinute la rezolvarea problemei în regim staţionar. În rezolvarea şi integrarea rezultatelor ecuaţiei (1) trebuie avut în vedere faptul că transferul de proprietate se face cu viteză finită.

În primele momente de contact al celor două faze datorită existenţei unui timp de întîrziere (relaxare),

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

procesele decurg în regim nestaţionar, depinzînd atît de forţa motrice cît şi de valoarea fluxului. Desigur, la acestea se adaugă şi influenţa reciprocă a proprietăţilor transferabile.

„Viteza" diferită de stabilizare a procesului de transfer de masă şi de moment determină considerarea desfăşurării proceselor de transfer de masă în regim nestaţionar, iar a celor de transfer de moment în regim cvasi-staţionar, adică pe intervale mici de timp cîmpul de viteze se consideră constant, dar, de la un interval de timp la altul, variabil.

Curgerea peste picătura sferică este un proces complex compus din cîmpul de viteze ale fazei continue peste care se suprapune cîmpul de viteze datorat deplasării frontierei picăturii şi a masei de substanţă transferată.

Viteza aparentă de deplasare a lichidului în jurul picăturii este rezultanta algebrică a celor trei tipuri de viteze enumerate. Utilizarea soluţiei analitice Hadamard — Rybczynski în acest caz se face calculînd cîmpul corespunzător vitezei aparente pentru fiecare interval de timp. Aproximaţia făcută nu împietează rezultatul final al problemei — cîmpul de concentraţie din jurul picăturii —, deoarece intensitatea transferului de masă în primele momente de desfăşurare a procesului este mare şi are un rol determinant asupra procesului studiat.

O discuţie specială impune concentraţia c_i de la interfaţă care, în rezolvarea acestei probleme, se consideră constantă în timp şi egală cu concentraţia rezultată dintr-o relaţie de echilibru interfazic dintre lichidul din picătură şi cel al fazei continue, deoarece lichidul din picătură este unar, iar transferul de masă se desfăşoară numai de la faza dispersă la faza continuă şi considerarea concentraţiei c_i constantă la interfaţă pare logică.

Pentru integrare se adimensionează, pe fiecare iteraţie de timp, ecuaţia cîmpului de concentraţie prin împărţire cu mărimi constante şi cunoscute: c_i, R şi v_0. Rezultă prin integrare cîmpul de concentraţie (adimensională) care se foloseşte la calculul coeficientului parţial de transfer de masă. Dacă mărimea c_i variază în timp, această variaţie este cuprinsă implicit în rezolvarea problemei. Variaţia profilului de concentraţie pe direcţia radială la o valoare constantă a coordonatei azimutale se consideră, conform ipotezelor de lucru, a fi de forma prezentată în figura 1.

Soluţionarea modelului matematic prezentat este extrem de dificilă şi numai ipotezele simplificatoare enumerate — curgere cvasi-staţionară a fazei continue, concentraţia de echilibru interfazic independentă de timp — adăugate celor prezentate în lucrarea [1] fac posibilă abordarea problemei. Rezultatele integrării sînt de real interes teoretic şi practic şi din această cauză rezolvarea este interesantă.

Aplicaţia numerică se face pe picături mici care se presupune că nu se deformează în timpul procesului.

Prezenţa coordonatei timp în ecuaţia cîmpului de concentraţie o transformă din ecuaţie eliptică, în ecuaţie parabolică cu derivate parţiale. Extinderea tehnicii de integrare folosită în lucrarea [1] este posibilă şi la integrarea ecuaţiei (1), pornind de la următoarea formă integrală:

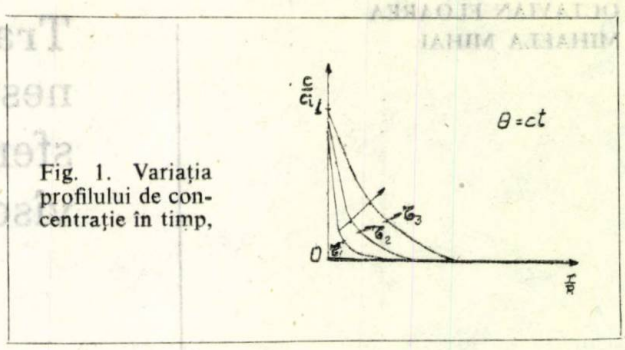


Fig. 1. Variaţia profilului de concentraţie în timp.

$$\int_S (\overline{cv} - \overline{Dvc})\, \overline{dS} = -\frac{d}{d\tau} \int_V c\, dV \qquad (3)$$

cu condiţiile la limită scrise pentru mărimi adimensionale:

$$\text{la } \tau \geqslant 0 \quad R(\tau) = 1 \quad c = 1 \qquad (4\ a)$$

$$\text{la } \tau > 0 \quad r \to \infty \quad c \to 0 \qquad (4\ b)$$

Comentariile prezentate în lucrarea [1] privitoare la avantajele metodei şi la stabilirea limitelor de integrare se extind şi la acest caz. Ipotezele de integrare şi tehnica de discretizare se menţin şi la rezolvarea ecuaţiei (3).

Pentru un element de volum izolat în faza continuă în vecinătatea picăturii, ecuaţia (3) se transformă astfel:

$$\int_{S_{i+1,j}} \left(v_r c - D \frac{\partial c}{\partial r} \right) dS_{i+1,j} + \int_{S_{i-1,j}} \left(-v_r c + D \frac{\partial c}{\partial r} \right) dS_{i-1,j} + \int_{S_{i,j-1}} \left(-v_\theta c + \frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) dS_{i,j-1} + \int_{S_{i,j+1}} \left(v_\theta c - \frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) dS_{i,j+1} = -\frac{d}{\tau d} \int_{V_{i,j}} c\, dV_{i,j} \qquad (5)$$

care, prin trecere la diferenţe finite şi rearanjare, devine:

$$A_{i,j}\, c^{\tau}_{i,j} + A_{i+1,j}\, c^{\tau}_{i+1,j} + A_{i-1,j}\, c^{\tau}_{i-1,j} + A_{i,j-1}\, c^{\tau}_{i,j-1} + A_{i,j+1}\, c^{\tau}_{i,j+1} = \left(c^{\tau-1}_{i,j} - c^{\tau}_{i,j} \right) \frac{\Delta V_{i,j}}{\Delta \tau} \qquad (6)$$

unde i şi j reprezintă contorul direcţiei radiale, respectiv, azimutale al reţelei de discretizare.

Ecuaţia (6) scrisă pentru toate elementele reţelei de discretizare constituie un sistem de ecuaţii liniar care se rezolvă prin metoda Choleschy [2] adaptată problemei pentru fiecare iteraţie de timp.

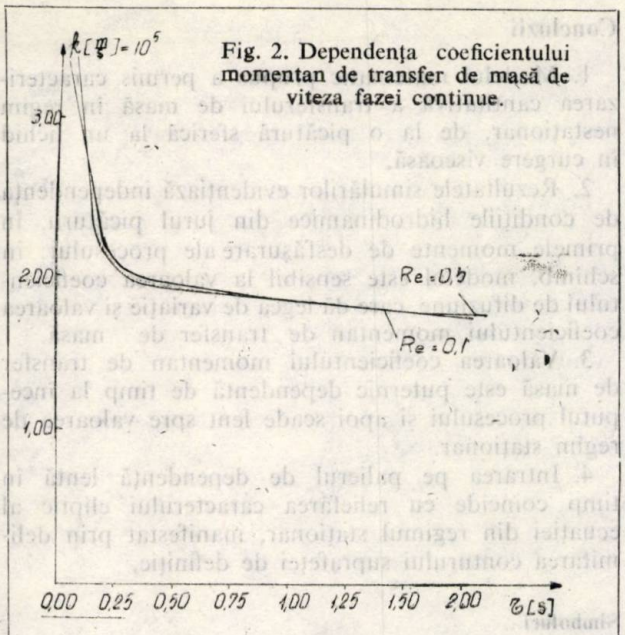


Fig. 2. Dependența coeficientului momentan de transfer de masă de viteza fazei continue.

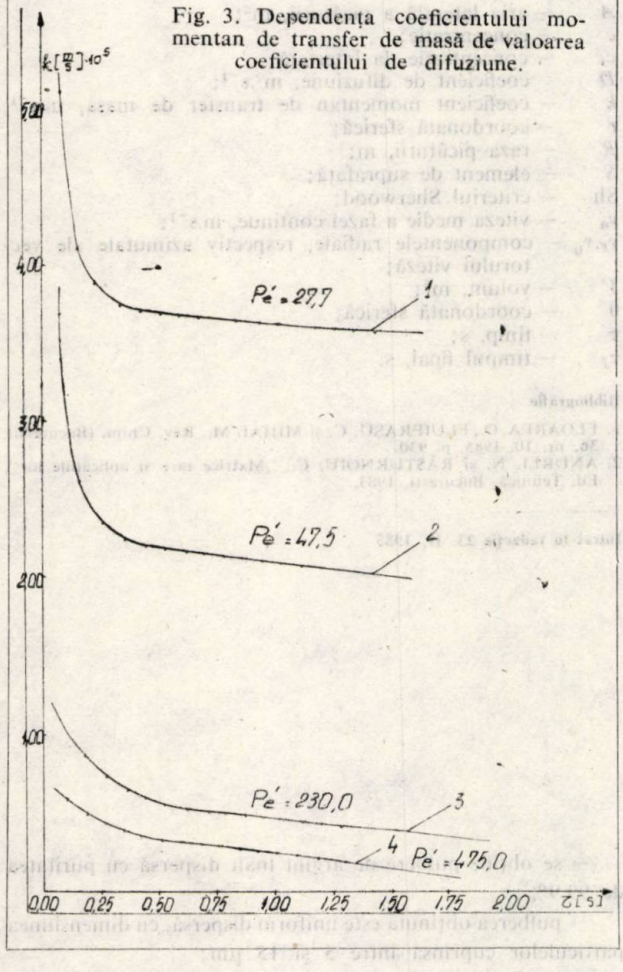


Fig. 3. Dependența coeficientului momentan de transfer de masă de valoarea coeficientului de difuziune.

După cum se observă, metoda de integrare pe coordonata timp este implicită. Deși mai laborioasă, se preferă această metodă celor explicite, deoarece este prin excelență stabilă și independentă, în anumite limite, de pasul de integrare pe coordonata timp. Se preferă o metodă stabilă, deoarece fenomenul studiat este nestabil și se elimină pe această cale confuzii între instabilitatea generată de metodă sau de fenomen; de asemenea, admite pași mari de discretizare în timp, care oferă aproximativ același timp de calcul cu al metodelor explicite.

Dezavantajul esențial al metodei este că impune rezolvarea sistemului de ecuații rezultat prin discretizare la fiecare iterație. Modul de organizare a programului de calcul pentru rezolvarea sistemului de ecuații prin stocarea optimizată în memoria internă a calculatorului FELIX C-1024 și folosirea unei metode de rezolvare performantă pentru sistemul de ecuații atenuează acest dezavantaj.

Schema logică de rezolvare a problemei pentru fiecare iterație în timp este prezentată în figura 4.

S-a construit un program de calcul care a servit la simulări pentru evidențierea influenței condițiilor hidrodinamice din jurul picăturii și a proprietăților fizice ale celor două faze asupra cîmpului de concentrație, respectiv, a coeficientului momentan și mediu de transfer de masă.

Figura 2 prezintă comparativ variația coeficientului momentan de transfer de masă în timp, cu viteza fazei continue. Spre deosebire de regimul staționar, unde viteza fazei continue are o influență hotărîtoare asupra valorii coeficientului de transfer de masă, în regim nestaționar influența acesteia, cel puțin în primele momente de desfășurare a procesului este minoră.

În intervalul de timp simulat, pentru un raport de viteze de 1 :5, intensitatea procesului de transfer de masă nu este influențată de condițiile hidrodinamice din exteriorul picăturii. În timp, prin atenuarea forței motrice, se reliefează influența condițiilor hidrodinamice, iar la $\tau \to \infty$ curbele din figura 2 tind spre valori diferite ale coeficientului momentan de transfer de masă. Criteriul Reynolds, în acest caz, s-a definit cu diametrul picăturii la $\tau = 0$ și cu viteza v_0 a fazei continue. Rezultatul este încurajator pentru scopul

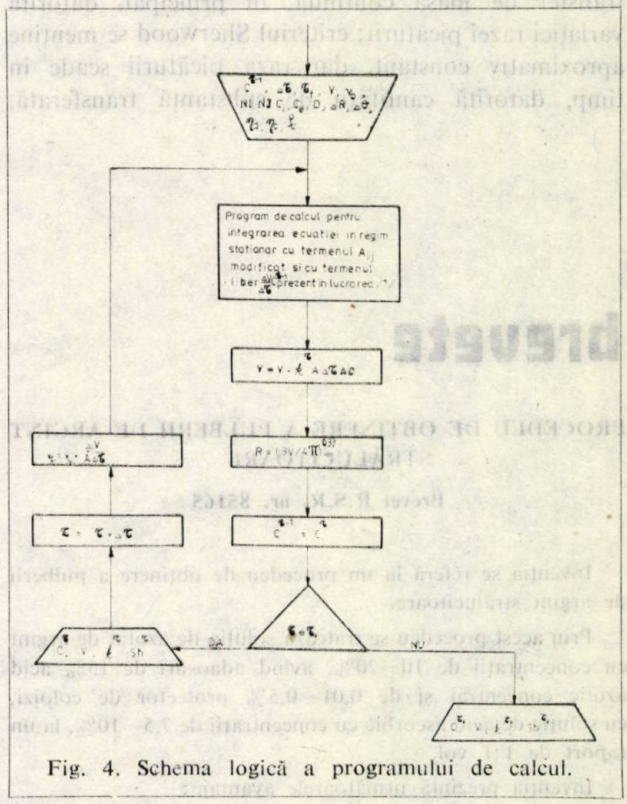


Fig. 4. Schema logică a programului de calcul.

acestei lucrări, deoarece aproximațiile făcute în descrierea procesului extrem de complex al curgerii peste picătura care se dizolvă și sensibilitatea modelului la condițiile hidrodinamice din regim staționar imprimau o notă de idealitate rezultatelor problemei în studiu.

Figura 3 ilustrează influența coeficientului de difuziune asupra coeficientului momentan de transfer de masă. Se observă că influența este hotărîtoare atît asupra legii de dependență în timp cît și asupra valorii coeficientului momentan de transfer de masă. Se prezintă curbe trasate la viteză constantă a fazei continue și coeficienți de difuziune variind între $3{,}7 \cdot 10^{-9}$ $\frac{m^2}{s}$ și $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ $\frac{m^2}{s}$. La valori mari ale coeficientului de difuziune (curba 1), coeficientul momentan de transfer de masă variază brusc la început și apoi lent în timp, pînă la atingerea valorii din regim staționar. Saltul valoric al primului moment de desfășurare a procesului se atenuează odată cu scăderea valorii coeficientului de difuziune.

S-a studiat conturarea zonei de instabilitate a soluțiilor problemei și în cazul regimului nestaționar. Interesant este faptul că la evoluția în timp a soluției problemei instabilitatea apare la un anumit timp τ de la începerea procesului. Rezultatele integrării pe primii pași în timp sînt stabile datorită caracterului parabolic al ecuației. Gradientul de concentrație radial și azimutal scade mult în timp, la interfață, iar la variații mici ale acestora, apare zona de instabilitate; dependența de timp a concentrației în acest stadiu se atenuează, evidențiind caracterul eliptic al ecuației care descrie procesul staționar. Totodată, variația lentă în timp a coeficientului momentan de transfer de masă continuă, în principal, datorită variației razei picăturii; criteriul Sherwood se menține aproximativ constant, dar raza picăturii scade în timp, datorită cantității de substanță transferată.

Concluzii

1. Modelul matematic propus a permis caracterizarea cantitativă a transferului de masă în regim nestaționar, de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă.

2. Rezultatele simulărilor evidențiază independența de condițiile hidrodinamice din jurul picăturii, în primele momente de desfășurare ale procesului; în schimb, modelul este sensibil la valoarea coeficientului de difuziune, care dă legea de variație și valoarea coeficientului momentan de transfer de masă.

3. Valoarea coeficientului momentan de transfer de masă este puternic dependentă de timp la începutul procesului și apoi scade lent spre valoarea de regim staționar.

4. Intrarea pe palierul de dependență lentă în timp coincide cu reliefarea caracterului eliptic al ecuației din regimul staționar, manifestat prin delimitarea conturului suprafeței de definiție.

Simboluri

A — aria laterală a picăturii, m^2;
c — concentrație;
c_i — concentrație la interfață;
D — coeficient de difuziune, $m^2.s^{-1}$;
k — coeficient momentan de transfer de masă, $m.s^{-1}$;
r — coordonată sferică;
R — raza picăturii, m;
S — element de suprafață;
Sh — criteriul Sherwood;
v_0 — viteza medie a fazei continue, $m.s^{-1}$;
v_r, v_θ — componentele radiale, respectiv azimutale ale vectorului viteză;
V — volum, m^3;
θ — coordonată sferică;
τ — timp, s;
τ_f — timpul final, s.

Bibliografie

1. FLOAREA, O., FLUIERAȘU, C. și MIHAI, M., Rev. Chim. (București), 36, nr. 10, 1985, p. 930.
2. ANDREI, N. și RĂSTURNOIU, C., „Matrice rare și aplicațiile lor", Ed. Tehnică, București, 1983.

Intrat în redacție 23. II. 1985

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A PULBERII DE ARGINT STRĂLUCITOARE

Brevet R.S.R. nr. 85165

Invenția se referă la un procedeu de obținere a pulberii de argint strălucitoare.

Prin acest procedeu se tratează soluția de azotat de argint cu concentrații de 10—20%, avînd adaosuri de 15% acid azotic concentrat și de 0,01—0,5% protector de coloizi, cu soluție de acid ascorbic cu concentrații de 7,5—10%, la un raport de 1:1 vol.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obține pulbere de argint înalt dispersă cu puritatea de 99,9%;

— pulberea obținută este uniform dispersă, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 5 și 15 μm;

— randamentul de obținere este de 100%;

— pulberea obținută poate fi utilizată la metalizarea dielectricilor;

— volumul soluțiilor cu care se lucrează este mult mai mic comparativ cu celelalte tehnologii de obținere a pulberilor strălucitoare.

Dosar nr.: 109289 Int. Cl.³: C22 B11/04
Data înregistrării: 11.12.1982 Titular: Institutul de Chimie
Data publicării: 30.10.1984 Cluj-Napoca.

DUMITRU DOBRINESCU
CORNEL PĂTRAȘCU

Optimizarea unui sistem de recuperare a căldurii dintr-o instalație de distilare atmosferică și în vid a țițeiului

C.Z.: 66.048.4:681.142—52

Se analizează optimizarea unui grup de trei schimbătoare de căldură de tip 1—2(4) în serie, pentru încălzirea țițeiului înaintea desalinării electrice, cu trei fluxuri calde disponibile. Prin metoda numărului de unități de transfer, se stabilește funcția obiectiv de două variabile independente, care exprimă variația ariei globale de transfer necesare, în funcție de temperaturile intermediare ale țițeiului. Se stabilesc restricțiile și se minimizează funcția obiectiv prin metoda căutării numerice directe și metoda analitică Lagrange. Rezultă valorile optime ale temperaturilor intermediare ale țițeiului, la care aria globală de transfer este minimă, respectiv, la care investițiile totale sînt minime, costurile relative fiind exprimate prin două tipuri de relații.

The optimization of a group of three heat exchangers of 1—2(4) type in series for heating oil before the electrical desalination, with three hot streams available is analysed. By the method of the number of transfer units, the objective function of two independent variables is established which expresses the variation of the overall transfer area necessary, function of the intermediate temperatures of oil. The restrictions are established and the objective function is minimized by the method of direct numerical search and the Lagrange analytical method. One obtains optiumum values of the intermediate oil temperatures whose transfer overall area is minumum and the total investments are minumum, the relative costs being expressed by two types of relations.

Анализируется оптимизация агрегата трех последовательных теплообменников типа 1—2(4) для нагревания нефти перед электрическим обессоливанием, с тремя имеющимися теплыми потоками. Методом числа единиц передачи устанавливается функция объектив двух независимых переменных, выражающих вариацию общей площади поверхности передачи, необходимой в зависимости от промежуточных температур нефти. Устанавливаются воспрещения и минимизируется функция объектив методом прямого численного изыскания и аналитическим методом Лагранж Получаются оптимальные значения промежуточных температур нефти при которых общая площадь поверхности передачи минимальна и значит общие капвложения минимальны. Относительные стоймости выражаются соотношениями двух видов.

Instalațiile tehnologice din rafinării și combinate petrochimice oferă numeroase posibilități de recuperare a căldurii, un exemplu elocvent fiind preîncălzirea țițeiului care alimentează o instalație de distilare atmosferică și în vid (DAV) cu ajutorul diverselor fluxuri finale sau intermediare evacuate din coloanele de fracționare. Dimensionarea tehnologică a trenului de schimbătoare de căldură pentru preîncălzirea țițeiului dintr-o instalație DAV ridică diverse probleme tehnico-economice, principale fiind problemele de optimizare constructiv-funcțională.

În această lucrare, se analizează problemele optimizării unei părți a trenului de schimbătoare de căldură dintr-o instalație DAV, rezolvîndu-se, pentru un caz concret, optimizarea sistemului de preîncălzire a țițeiului dintre rezervor și desalinatorul electric.

Dr. ing. DUMITRU DOBRINESCU și ing. CORNEL PĂTRAȘCU, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

1. Sistemul de recuperare analizat

Sistemul de recuperare a căldurii care se analizează în scopul optimizării sale tehnico-economice este alcătuit dintr-un grup de schimbătoare de căldură plasate în serie, dintr-o instalație DAV de $4 \cdot 10^6$ t/an țiței, prevăzută cu două linii de schimbătoare în paralel.

Grupul de schimbătoare analizat conține trei aparate în serie, în care țițeiul provenit din rezervor trebuie încălzit pînă la temperatura necesară în desalinatorul electric, pentru această încălzire fiind

disponibile trei fluxuri calde lichide (benzină, petrol și motorină 1) provenite de la coloana de distilare atmosferică (DA).

În figura 1, este redată schema acestui grup de schimbătoare de căldură, în care sînt trecuți și parametrii dați inițial: capacitățile calorice și temperaturile inițiale pentru fluxurile calde, respectiv, capacitatea calorică și temperaturile inițială și finală pentru țiței. Capacitatea calorică a unui flux de fluid reprezintă produsul între debitul său masic și căldura specifică masică medie.

Schimbul de căldură între țiței și fluxurile calde disponibile se efectuează global în contracurent, avîndu-se în vedere temperaturile inițiale ale acestor fluxuri. Se utilizează schimbătoare de căldură cu cap mobil, cu un pas în manta, mantaua fiind prevăzută cu șicane transversale segment de cerc, și cu două sau patru pasuri în tuburi. În toate aceste schimbătoare, țițeiul circulă prin tuburi, iar fluxul cald prin manta. În figura 1, sînt trecute și valorile medii ale coeficienților globali de transfer de căldură recomandate în literatură [3, 11] pentru schimbătoarele de căldură corespunzătoare.

Înainte de a se trece la proiectarea tehnologică detaliată a schimbătoarelor de căldură din schemă, trebuie efectuată o analiză care să răspundă următoarelor întrebări:

— încălzirea impusă pentru țiței poate fi realizată numai cu unul sau două dintre fluxurile calde disponibile, reducîndu-se numărul aparatelor de schimb de căldură necesare?

— cele trei fluxuri calde disponibile pot asigura încălzirea țițeiului pînă la temperatura finală impusă?

— ce valori trebuie luate pentru temperaturile intermediare ale țițeiului x și y (implicit pentru temperaturile finale ale celor trei fluxuri calde), astfel încît sistemul să fie optim din punct de vedere economic (arie totală de transfer de căldură minimă, sau investiții minime pentru grupul de schimbătoare de căldură)?

În continuare se stabilesc răspunsurile pentru primele două întrebări.

Fluxul termic global necesar încălzirii țițeiului de la 30 pînă la 130°C este dat de relația:

$$Q_t = (mc)_t \cdot (t_{t2} - t_{t1}) = 150\,000\,(130 - 30) = 15 \cdot 10^6 \text{ W}$$

La un schimbător de căldură în curent mixt, este obligatoriu ca temperatura de ieșire a fluidului rece să fie mai mică decît temperatura de ieșire a fluidului cald (la limită, egale).

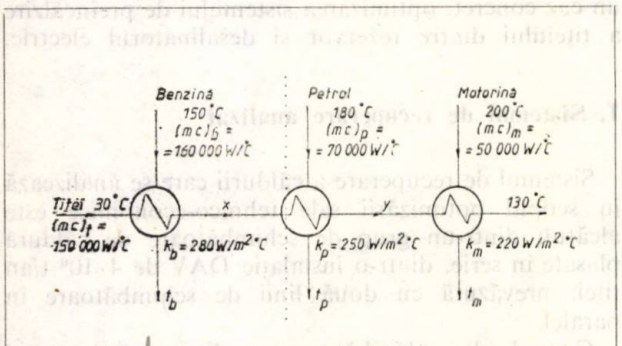


Fig. 1. Schema și datele inițiale ale sistemului de schimbătoare de căldură analizat.

Aici se analizează încălzirea țițeiului cu cele trei fluxuri calde.

Fluxul termic cedat de motorină este:

$$Q_m = 50\,000\,(200 - 130) = 3{,}5 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Temperatura țițeiului între schimbătorul cu petrol și cel cu motorină:

$$130 - \frac{3{,}5 \cdot 10^6}{150\,000} = 107°\text{C}$$

Fluxul termic cedat de petrol:

$$Q_p = 70\,000\,(180 - 107) = 5{,}11 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Temperatura țițeiului între schimbătorul cu benzină și cel cu petrol:

$$107 - \frac{5{,}11 \cdot 10^6}{150\,000} = 73°\text{C}$$

Fluxul termic cedat de benzină:

$$Q_b = 160\,000\,(150 - 73) = 12{,}32 \cdot 10^6 \text{ W}$$

$$Q_b + Q_p + Q_m = 20{,}93 \cdot 10^6 \text{ W} > Q_t = 15 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Concluzia care rezultă din calculele anterioare este că încălzirea impusă pentru țiței poate fi realizată prin utilizarea tuturor celor trei fluxuri calde disponibile.

Această concluzie este valabilă numai pentru schimbătoarele de căldură în curent mixt utilizate practic. Din mai multe motive, nu pot fi utilizate schimbătoare în contracurent, în care caz numărul necesar de aparate ar fi mai mic. În plus, răcirea celor trei fluxuri calde este necesară, aceste fluxuri fiind recirculate la coloana DA.

Dacă se analizează cazul în care ordinea fluxurilor calde se inversează, sau cazul în care se utilizează numai două fluxuri calde, se constată ușor că, pentru condițiile date, nu poate fi asigurat fluxul termic necesar încălzirii țițeiului.

2. Stabilirea modelului matematic

Se deduce modelul matematic necesar stabilirii inițiale a valorilor temperaturilor intermediare ale țițeiului, x și y, optime, la care aria totală de transfer de căldură necesară este minimă.

Optimizarea sistemului s-ar putea face cu metoda clasică, utilizîndu-se legea lui Newton pentru schimbul global de căldură $Q = k \cdot A \cdot \Delta t$ și factorii de corecție a diferenței medii de temperatură, citiți din graficul corespunzător pentru curent mixt. Această rezolvare a problemei se poate face numai prin încercări succesive și este extrem de dificilă.

Optimizarea sistemului se poate face însă mult mai ușor prin metoda numărului de unități de transfer de căldură [4, 5].

Corespunzător acestei metode, în continuare se prezintă relațiile de bază, necesare pentru stabilirea ariei de transfer de căldură a unui schimbător de căldură, cu un pas în manta și două sau mai multe pasuri în tuburi [3].

Aria de transfer de căldură necesară se exprimă prin relaţia:

$$A = \frac{(mc)_{\text{mică}}}{k} \cdot N \qquad (1)$$

în care $(mc)_{\text{mică}}$ este capacitatea calorică cu valoare mai mică, dintre cele două capacităţi calorice ale fluidelor care circulă prin schimbător, iar k valoarea coeficientului global de transfer de căldură.

Numărul unităţilor de transfer de căldură, în cazul particular al schimbătoarelor de tip 1—2 (4), este redat de expresia:

$$N = \frac{1}{\sqrt{X^2+1}} \cdot \ln \frac{2 - \eta\,(X + 1 - \sqrt{X^2+1})}{2 - \eta\,(X + 1 + \sqrt{X^2+1})} \qquad (2)$$

în care X este raportul capacităţilor calorice:

$$X = \frac{(mc)_{\text{mică}}}{(mc)_{\text{mare}}} \qquad (3)$$

iar η este eficienţa schimbului de căldură:

$$\eta = \frac{(mc)_r \cdot (t_{r2} - t_{r1})}{(mc)_{\text{mică}} \cdot (t_{c1} - t_{r1})} \qquad (4)$$

În expresia lui η, indicii au următoarele semnificaţii: r — fluid rece, c — fluid cald, 1 — intrare şi 2 — ieşire.

Toate relaţiile anterioare sînt omogene din punct de vedere dimensional.

În cazul schimbului de căldură în curent mixt, trebuie îndeplinită condiţia $t_{r2} < t_{c2}$ sau:

$$\eta < \frac{1}{1+X} \qquad (5)$$

Cu ajutorul relaţiilor anterioare, pot fi stabilite ariile de transfer de căldură necesare pentru cele trei schimbătoare de căldură, care vor fi funcţii de variabilele independente x şi y.

Pentru schimbătorul de căldură cu benzină:

$$X = \frac{150\,000}{160\,000} = 0{,}9375; \quad \sqrt{X^2+1} = 1{,}3707$$

$$\eta = \frac{150\,000\,(x-30)}{150\,000\,(150-30)} = \frac{x-30}{120}$$

$$A = \frac{150\,000}{280} \cdot \frac{1}{1{,}3707} \ln \frac{2 - \frac{x-30}{120}(1{,}9375 - 1{,}3707)}{2 - \frac{x-30}{120}(1{,}9375 + 1{,}3707)}$$

Rezultă în final aria schimbătorului de căldură cu benzină:

$$A_b = 390{,}83 \cdot \ln \frac{2{,}1417 - 0{,}0047233 \cdot x}{2{,}8270 - 0{,}027568 \cdot x} \qquad (6)$$

Pentru schimbătorul de căldură cu petrol:

$$A_p = 253{,}74 \cdot \ln \frac{360 - 1{,}22176 \cdot x - 0{,}77824 \cdot y}{360 + 3{,}5076 \cdot x - 5{,}5076 \cdot y} \qquad (7)$$

Pentru schimbătorul de căldură cu motorină:

$$A_m = 215{,}61 \cdot \ln \frac{291{,}1 - 1{,}16231 \cdot y}{-531{,}1 + 5{,}1623 \cdot y} \qquad (8)$$

Prin însumarea ariilor celor trei schimbătoare de căldură, rezultă aria totală de transfer necesară:

$$A = 390{,}83 \cdot \ln \frac{2{,}1417 - 0{,}0047233 \cdot x}{2{,}827 - 0{,}027568 \cdot x} +$$

$$+ 253{,}74 \cdot \ln \frac{360 - 1{,}22176 \cdot x - 0{,}77824 \cdot y}{360 + 3{,}5076 \cdot x - 5{,}5076 \cdot y} +$$

$$+ 215{,}61 \cdot \ln \frac{291{,}1 - 1{,}16231 \cdot y}{-531{,}1 + 5{,}1623 \cdot y} \qquad (9)$$

Acest model matematic obţinut constituie funcţia obiectiv $A = f(x, y)$ care trebuie minimizată. Aceasta înseamnă stabilirea temperaturilor intermediare ale ţiţeiului x şi y, la care aria globală de transfer de căldură a grupului de schimbătoare de căldură este minimă.

3. Optimizarea sistemului analizat

Stabilirea restricţiilor (limitelor) valorilor corespunzătoare variabilelor independente x şi y se face prin aplicarea condiţiei exprimate prin relaţia (5) tuturor celor trei schimbătoare de căldură.

Pentru schimbătorul de căldură cu benzină:

$$\eta = \frac{x-30}{120} < \frac{1}{1+X} = 0{,}51613$$

Rezultă $x < 91{,}9$°C.

Pentru schimbătorul de căldură cu motorină:

$$\eta = \frac{390 - 3y}{200 - y} < \frac{1}{1+X} = 0{,}75$$

Rezultă $y > 106{,}7$ °C.

Pentru schimbătorul de căldură cu petrol:

$$\eta = \frac{2{,}1429\,(y-x)}{180-x} < \frac{1}{1+X} = 0{,}68182$$

La limită, pentru $x = 91{,}9$°C, rezultă $y < 119{,}9$°C, iar pentru $y = 106{,}7$°C rezultă $x > 72{,}5$°C. Astfel s-au obţinut următoarele restricţii:

$$72{,}5 < x < 91{,}9\text{°C} \qquad (10)$$

$$106{,}7 < y < 119{,}9\text{°C} \qquad (11)$$

Mai exact (fig. 2), sistemul analizat prezintă soluţii numai pentru punctele aflate în interiorul triunghiului limitat de dreptele:

$$x = 91{,}9$$

$$y = 106{,}7 \qquad (12)$$

$$y = 0{,}68182 \cdot x + 57{,}272$$

Ultima dreaptă corespunde condiţiei necesare pentru η, la schimbătorul de căldură cu petrol.

În figura 2, în coordonate $x - y$, este redată sugestiv şi variaţia ariei totale de transfer de căldură, prin curbe închise, plasate în jurul punctului de minim ($x = 85°C$ şi $y = 111°C$).

Construirea acestor curbe este foarte dificilă, efectuîndu-se numai prin încercări succesive.

În figura 3, luîndu-se valori pentru x şi y numere întregi, s-a reprezentat grafic funcţia obiectiv $A = f(x, y)$, numai în domeniul corespunzător minimului absolut.

Anterior, a fost necesară alcătuirea unor tabele, de tipul tabelului 1, în care pentru diverse valori y şi x s-au calculat ariile celor trei schimbătoare de căldură în serie, precum şi aria totală necesară.

Se constată că aria globală de transfer de căldură este minimă pentru $x = 85°C$ şi $y = 111°C$.

Cu aceste temperaturi intermediare optime ale ţiţeiului pot fi calculate, pentru fiecare schimbător de căldură în parte, fluxul termic schimbat, aria de transfer necesară, diferenţa de temperatură medie dintre fluide şi temperatura finală a fluidului cald. Toate aceste valori sînt redate în tabelul 2 şi permit trecerea la dimensionarea tehnologică detaliată a schimbătoarelor respective. În acest tabel sînt redate şi valorile eficienţei schimbului de căldură şi numărului de unităţi de transfer de căldură.

În literatură [1, 2, 6, 7, 9, 10] se întîlnesc mai multe metode pentru minimizarea funcţiei obiectiv de două variabile independente.

În continuare se aplică şi metoda analitică Lagrange, pentru a se stabili dacă funcţia redată prin relaţia (9) prezintă un minim în domeniul valorilor posibile pentru x şi y şi, în caz afirmativ, să se stabilească valorile optime pentru x şi y.

Fiind cunoscută funcţia $A = f(x, y)$, se scriu cele două derivate parţiale ale funcţiei şi, prin egalarea lor cu zero, rezultă sistemul de ecuaţii:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = 0 \text{ şi } \frac{\partial A}{\partial y} = 0 \qquad (13)$$

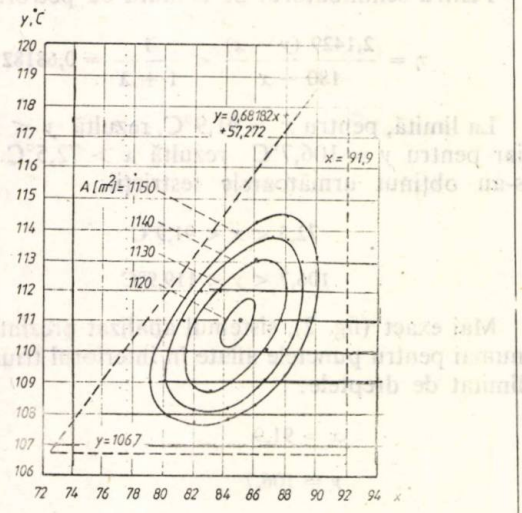


Fig. 2. Domeniul valorilor posibile pentru temperaturile x şi y şi variaţia ariei de transfer necesare.

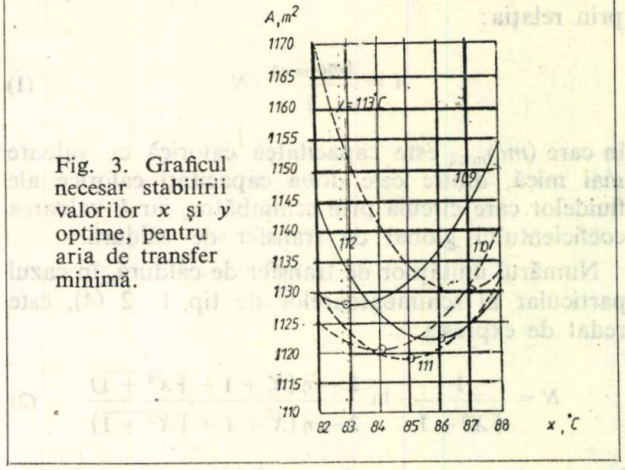


Fig. 3. Graficul necesar stabilirii valorilor x şi y optime, pentru aria de transfer minimă.

Prin rezolvarea acestui sistem, prin încercări succesive, rezultă o pereche de valori x, y.

Apoi, se stabilesc următoarele derivate de ordinul doi ale funcţiei iniţiale:

$$a' = \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}; \quad b' = \frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y}; \quad c' = \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \qquad (14)$$

pentru care se stabilesc valorile numerice, luîndu-se pentru x şi y valorile rezultate anterior.

Dacă se îndeplinesc condiţiile (a, b, c fiind valorile numerice obţinute):

$$a > 0 \text{ şi } a \cdot c > b^2 \qquad (15)$$

funcţia analizată prezintă un punct de minimum, valorile corespunzătoare pentru x şi y fiind cele rezultate din rezolvarea sistemului de ecuaţii.

Stabilirea derivatelor de ordinul doi în acest caz concret este foarte laborioasă, în calcule intervenind numeroşi coeficienţi numerici cu valori zecimale.

Aplicîndu-se metoda Lagrange s-au obţinut următoarele valori ale temperaturilor intermediare ale ţiţeiului, cu precizia de o zecime de grad:

$$x = 84,7°C \text{ şi } y = 110,8°C$$

şi, corespunzător, $A = 1118,80$ m², deci valori numerice foarte apropiate de cele obţinute anterior prin metoda căutării numerice directe.

Totodată, s-a constatat că sînt îndeplinite condiţiile de minimum necesare ($a = 2,644$; $b = -2,258$ şi $c = 6,959$).

Pentru sisteme de tipul celui analizat, metoda căutării numerice directe, în raport cu metoda analitică Lagrange, este mult mai uşor de aplicat pentru optimizarea sistemului şi ea poate fi utilizată şi pentru programarea rezolvării problemei pe calculator.

În continuare, se prezintă date cu privire la investiţiile necesare, pentru sistemul de schimbătoare de căldură analizat.

Pe baza unor date reale, s-a stabilit următoarea relaţie a costului relativ al schimbătoarelor de căldură în curent mixt instalate, în raport cu costul aparatului cu $A = 50$ m² [3]:

$$\frac{C_A}{C_{50}} = 0,46625 \frac{A}{50} + 0,53375 \qquad (16)$$

Tabelul 1

VALORILE CALCULATE, PENTRU $y = 111°C$, NECESARE CONSTRUIRII DIAGRAMELOR DE OPTIMIZARE

x, °C	A_b, m²	A_p, m²	A_m, m²	A, m²	C_{A_b}/C_{50}	C_{A_p}/C_{50}	C_{A_m}/C_{50}	$\sum (C_{Ai}/C_{50})$
82	441,85	396,98	291,60	1130,43	4,537	4,212	3,400	12,149
83	460,29	371,77	291,60	1123,66	4,667	4,024	3,400	12,091
84	479,76	348,53	291,60	1119,89	4,803	3,848	3,400	12,051
85	500,36	326,94	291,60	1118,90	4,946	3,681	3,400	12,027
86	522,24	306,77	291,60	1120,61	5,095	3,522	3,400	12,017
87	545,53	287,82	291,60	1124,95	5,251	3,369	3,400	12,020
88	570,45	269,94	291,60	1131,99	5,417	3,223	3,400	12,040
89	597,22	253,00	291,60	1141,82	5,592	3,081	3,400	12,073
90	626,11	236,89	291,60	1154,60	5,778	2,943	3,400	12,121

Tabelul 2

PARAMETRII SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ PENTRU SITUAȚIA OPTIMĂ

Schimbătorul de căldură cu:	Fluxul termic schimbat, W	Aria de transfer necesară, m²	Diferența medie de temperatură, °C	Temperatura finală a fluxului cald, °C	η	N
Benzină	$8,25 \cdot 10^6$	500,36	58,89	98,4	0,45833	0,93401
Petrol	$3,90 \cdot 10^6$	326,94	47,72	124,3	0,58648	1,16764
Motorină	$2,85 \cdot 10^6$	291,60	44,43	143,0	0,64045	1,28304
Total	$15,00 \cdot 10^6$	1118,90	—	—	—	—

Conform acestei relații, pentru un număr dat de aparate, investițiile totale minime corespund ariei totale de transfer de căldură minime. Pentru sistemul de schimbătoare analizat, corespunde:

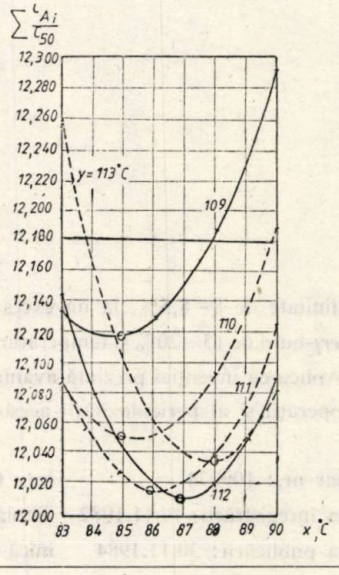


Fig. 4. Graficul necesar stabilirii valorilor x și y optime, pentru investiții minime, calculate cu relația de tip Colburn.

$$\frac{C_A}{C_{50}} = 3 \cdot 0,53375 + \frac{0,46625}{50} (A_b + A_p + A_m) = 12,035$$

Costul relativ al schimbătoarelor de căldură, pe baza aceloraşi date, pentru aparate individuale cu $A = 250-550$ m², poate fi exprimat şi printr-o relație de tip Colburn [8]:

$$\frac{C_A}{C_{50}} = \left(\frac{A}{50} \right)^n \qquad (17)$$

în care exponentul are valoarea medie $n = 0,694$.

Efectuîndu-se calculele cu ajutorul acestei relații (tabelul 1), în figura 4 s-a reprezentat variația, în funcție de x și y, a sumei costurilor relative pentru cele trei schimbătoare de căldură.

În această situație, se constată că punctul de minim (optim) corespunde valorilor $x = 87°C$ și $y = 112°C$, valori puțin diferite de cele corespunzătoare ariei de transfer minime ($x = 85°C$ și $y = 111°C$), care se referă și la investițiile totale minime stabilite cu relația (16).

4. Concluzii

În lucrare s-a analizat un caz concret de optimizare tehnico-economică a unei baterii de trei schimbătoare de căldură în serie, pentru încălzirea impusă unui flux de fluid rece cu ajutorul a trei fluxuri de fluide calde disponibile, schimburile de căldură realizîndu-se în curent mixt.

S-a constatat că încălzirea impusă poate fi realizată numai prin folosirea tuturor celor trei fluxuri calde disponibile, fiind obligatorie ordinea de utilizare în contracurent global a fluxurilor calde, după temperaturile inițiale ale acestora.

Aplicîndu-se metoda numărului de unități de transfer de căldură, s-a stabilit un model matematic, care constituie funcția obiectiv de două variabile independente și care exprimă variația ariei globale de transfer de căldură necesară, în funcție de temperaturile intermediare ale fluidului rece, între schimbătoarele de căldură. În același timp, au fost stabilite și restricțiile corespunzătoare, deci domeniul variațiilor posibile pentru cele două variabile independente.

Minimizarea funcției obiectiv, deci, stabilirea valorilor temperaturilor intermediare ale fluidului rece pentru care aria globală de transfer de căldură este minimă s-a realizat comparativ prin metoda căutării numerice directe și prin metoda analitică Lagrange.

S-a constatat că, în cazul analizat, este mult mai puțin laborioasă prima metodă de minimizare și că aceasta este de preferat și pentru realizarea unei programări pe calculator. În cazul în care se majorează numărul de schimbătoare de căldură în serie, problema optimizării corespunzătoare a lor se complică foarte mult.

Pe baza datelor de optimizare obținute, se poate trece la dimensionarea tehnologică detaliată a aparatelor de schimb de căldură corespunzătoare. Dacă la verificarea valorilor coeficienților globali de transfer de căldură admiși se constată diferențe semnificative, se poate relua rezolvarea problemei optimizării.

Optimizarea bateriei de schimbătoare analizate s-a făcut atît din punctul de vedere al ariei globale de transfer de căldură minime, cît și din punctul de vedere al investițiilor totale minime. S-a constatat că utilizîndu-se relația costurilor relative bazată pe date reale, la un număr de aparate dat, investițiile minime corespund ariei de transfer minime. Utilizarea relației de tip Colburn, care implică admiterea unei valori medii a exponentului, duce la valori puțin diferite ale variabilelor independente în cazul investițiilor minime, în raport cu cazul ariei de transfer minime.

Metoda de rezolvare prezentată pentru optimizarea unui caz concret de baterie de schimbătoare de căldură poate servi drept ghid pentru analizarea tehnico-economică și a altor sisteme de aparate de transfer termic în serie întîlnite în instalațiile tehnologice.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I., „Optimizări în industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.
2. DANCEA, I., „Metode de optimizare", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976.
3. DOBRINESCU, D., „Procese de transfer termic și utilaje specifice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
4. KAKAC, S. ș.a., „Heat Exchangers. Thermal-hydraulic Fundamentals and Design, Ed. McGraw-Hill, New York, 1981.
5. KAYS, W. M. și LONDON, A. L., „Compact Heat exchangers", Ed. McGraw-Hill, New York, 1964.
6. * * *, „Modelarea matematică a proceselor de transfer de căldură și optimizarea echipamentului de schimb de căldură", Academia de Științe, Kiev, U.R.S.S., 1979.
7. PĂVĂLOIU, I., „Rezolvarea ecuațiilor prin interpolare", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
8. PETERS, M. S. și TIMMERHAUS, K. D., „Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Ed. McGraw-Hill, New York, 1980.
9. ROȘCULEȚ, N. M., „Analiză matematică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976.
10. SMIGELSCHI, O și WOINAROSCHY, A., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1978.
11. SUCIU, G. ș.a., „Ingineria prelucrării hidrocarburilor", vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1973.

Intrat în redacție: 28.I.1985

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A PERNEODECANOATULUI DE *terț*-BUTIL

Brevet R.S.R. nr. 85549

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a perneodecanoatului de *terț*-butil, utilizînd clorură de neodecanoil și hidroperoxid de *terț*-butil alcalin.

În procedeul conform invenției se utilizează hidroperoxid de *terț*-butil alcalin, cu o concentrație de 18–20% și cu o alcalinitate de 8–8,5%, la un exces molar de hidroperoxid de *terț*-butil de 15–20% și temperaturi de reacție de 13–15°C.

Aplicarea invenției prezintă avantajul reducerii numărului de operații și al periculozității acestora.

Dosar nr.: 109074
Data înregistrării: 19.11.1982
Data publicării: 30.11.1984
Int. Cl.[3]: C07C179/18
Titular: Întreprinderea Chimică-Dudești.

OLGA VICOL
IOAN BERDAN

Separarea și determinarea cantitativă a vanadiului și a fierului din catalizatorii de vanadiu uzați

C.Z.: 546.181:146.72:543.42.062

Se caracterizează analitic constituenții de bază din catalizatorii de vanadiu uzați în vederea elaborării unei metode de recuperare a acestora. Se prezintă o metodă de solubilizare acidă a masei catalitice, separarea vanadiului de fier și se descriu metodele spectrofotometrice de determinare a V(V) și Fe(III).

The basic components of used vanadium catalysts are analytically characterized in order to find out a recovery metod for them. A method of acid solubilization of the catalytic mass is presented, as well as the separation of vanadium from iron and the spectrophotometric methods for determining V(V) and Fe(III).

Анализируются основные составляющие ванадиевых катализаторов, вышедших из употребления с целью разработать метод рекуперирования этих составляющих. Описывается метод кислой солюбидизации каталитической массы, затем отделение ванадия от железа и в конце даются спектрофотометрические методы определения.

Una dintre cele mai importante utilizări ale pentaoxidului de divanadiu se bazează pe proprietățile acestuia de a cataliza procesul de oxidare a SO_2, de la fabricarea acidului sulfuric, la SO_3.

Catalizatorii pe bază de vanadiu prezintă unele avantaje față de platină, în sensul că sînt mai puțin sensibili la As și Cl_2, sînt mai puțin costisitori și prezintă o eficacitate mai mare, chiar în cazul unui amestec gazos cu un conținut scăzut în dioxid de sulf.

În procesul catalizei, compușii de vanadiu sînt reduși la diverse stări de oxidare inferioare, activatorii adăugați avînd rolul de a împiedica reducerea avansată a elementului. Mecanismul acțiunii catalitice a V_2O_5 comportă formarea intermediară de complecși cu formula generală $V_2O_4 \cdot xSO_3$, care sînt deosebit de sensibili față de oxigenul molecular. În acest sens, la prepararea masei catalitice, se adaugă diferiți compuși ai vanadiului (ortovanadat de argint, metavanadat de argint etc.), care duc la creșterea activității masei catalitice.

Pentaoxidul de divanadiu este produsul final de oxidare a metalului sau a oxizilor săi inferiori. În industrie, el este obținut direct plecînd de la minereuri naturale, care se transformă prin calcinare în mediu alcalin în vanadați alcalini și apoi în vanadați de amoniu, care sînt purificați prin recristalizări fracționate. În final, aceștia se supun descompunerii termice cu formare de V_2O_5.

Cu privire la comportarea termică a acestui oxid, disocierea lui are loc la temperaturi ridicate. Urmărindu-se variația tensiunii de disociere în intervalul de temperatură 700—1 125°C, care corespunde echilibrului: $2V_2O_5 \rightleftharpoons 2V_2O_4 + O_2$, se observă că disocierea începe la o temperatură cu puțin superioară punctului său de fuziune [1].

Dintre proprietățile chimice, se remarcă în primul rînd faptul că anhidrida vanadică este ușor solubilizată de soluțiile concentrate de acizi tari și, în mod deosebit, de acidul sulfuric. În acest ultim caz, se obține un lichid roșu care, în timp, se deschide la culoare și se decolorează prin diluare. Se consideră că, în astfel de soluții, vanadiul pentavalent este prezent sub formă de cationi de tipul: $[VO_2]^+$ și $[V(OH)_4]^+$.

În procesul de oxidare catalitică a SO_2 la SO_3, acțiunea anhidridei sulfuroase asupra soluțiilor sulfuric-vanadice duce la apariția mai multor reacții de echilibru care se suprapun [2]. Astfel, pot avea loc echilibrele:

$$2\ VOSO_4 + V_2O_5 + SO_2 \rightleftharpoons 2\ V_2O_4 + 3\ SO_3;$$

$$2\ VOSO_4 + V_2O_4 \rightleftharpoons 2\ V_2O_5 + 2\ SO_2.$$

Studiile sistematice efectuate în această direcție au arătat că efectul catalitic maxim asupra echilibrului $SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3$, care se observă la 500—550°C, nu se datorește coexistenței celor trei faze: V_2O_5, V_2O_4, $VOSO_4$, ci descompunerii $VOSO_4$, care are loc la 530°C, conform echilibrelor: $2\ VOSO_4 \rightleftharpoons V_2O_4 + 2\ SO_3$; $2\ VOSO_4 \rightleftharpoons V_2O_5 + SO_2 + SO_3$.

În practică, catalizatorii de vanadiu folosiți sînt de tipul: $V_2O_5 - K_2O\ (Na_2O) - SiO_2$, adică cu componentul activ de bază (V_2O_5), promotorul principal (K_2O) și suportul (SiO_2). Aceste componente reacționează atît între ele, precum și cu dioxidul și trioxidul de sulf, rezultînd niște specii complexe,

Dr. chim. OLGA VICOL și dr. chim. IOAN BERDAN, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

active, de tipul pirosulfovanadaţilor de potasiu (sodiu) dizolvaţi în pirosulfaţi.

Inactivarea chimică a componentului de bază din catalizator se explică printr-o serie de procese, în urma cărora se formează compuşi ca: sulfatul de vanadil ($VOSO_4$), vanadaţi de vanadil ($Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ sau $2\ Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 4\ V_2O_5$) etc. Mai mult, în funcţie de firma producătoare, catalizatorii mai conţin şi alţi oxizi metalici (Fe_2O_3). Din acest motiv, în studiile privind separarea componenţilor utili din catalizatorii uzaţi în vederea valorificării acestora, trebuie să se ţină seama de natura speciilor chimice prezente şi de echilibrele care se stabilesc între ele.

În acest sens, în lucrarea de faţă, se studiază caracterizarea analitică a catalizatorilor de vanadiu uzaţi în scopul elaborării unei metode pentru separarea şi dozarea componenţilor de bază: V(V) şi Fe(III). Cercetările au fost efectuate atît asupra catalizatorilor uzaţi, cît şi asupra celor iniţiali.

Partea experimentală

Studiul privind separarea şi determinarea cantitativă a vanadiului şi fierului se referă la următoarele etape:

— solubilizarea (dezagregarea) maselor catalitice uzate şi iniţiale;

— separarea vanadiului şi fierului;

— determinarea cantitativă a vanadiului şi a fierului.

Solubilizarea catalizatorilor s-a efectuat prin metodele:

— dezagregare acidă cu bisulfat de sodiu;

— topire alcalină cu amestec de carbonat de sodiu şi azotat de sodiu.

Dintre cele două metode, cea mai eficace s-a dovedit a fi dezagregarea acidă, realizată la 700°C, cînd are loc solubilizarea tuturor componenţilor, în afară de silice.

În dezagregarea acidă, o probă medie de 0,2—0,5 g catalizator, măcinat în prealabil, se supune topirii într-un creuzet, în amestec cu $KHSO_4$, în raport de 1 : 20. Creuzetul, prevăzut cu un capac, se supune calcinării timp de 4 h, la o temperatură de 700°C. La sfîrşitul calcinării, se lasă să se răcească; masa solidă se reia cu apă distilată, iar silicea formată se separă prin filtrare. Soluţia obţinută se aduce cantitativ într-un flacon cotat de 250 cm^3. Din această soluţie, se vor lua cote părţi, în vederea prelucrării ulterioare.

Separarea vanadiului din amestecuri de tipul celor din catalizatori uzaţi se dovedeşte a fi destul de dificilă, cu atît mai mult cu cît acest element se găseşte concomitent în stările de oxidare IV şi V. În acest scop, din soluţia obţinută la dezagregare, care conţine: vanadiu, fier, potasiu etc., vanadiul se separă de fier prin transformarea lui în vanadat solubil, proces ce se realizează deja în timpul solubilizării catalizatorului, urmînd ca soluţia rezultată să fie tratată cu sulfură de amoniu. În aceste condiţii, vanadiul rămîne în soluţie sub forma unei tiosări, iar fierul precipită ca sulfură.

Dintre celelalte metode de separare a vanadiului de fier utilizate în studiul de faţă, se remarcă metoda bazată pe schimbul ionic.

S-a folosit o răşină schimbătoare de ioni de tip cationit, Amberlit IR—120, sub forma H^+, care la un *p*H suficient de coborît reţine în totalitate Fe(III) [3—5].

Pentru separarea vanadiului prin schimb ionic, soluţia obţinută la solubilizarea catalizatorului se tratează mai întîi cu apă oxigenată 30% în vederea oxidării totale a vanadiului la V(V), urmînd ca excesul de H_2O_2 să fie îndepărtat prin fierbere. Schimbătorul de ioni se introduce într-o coloană cu $\varnothing = 1—2$ cm, pe o lungime de 10—16 cm. După tratarea corespunzătoare a coloanei, se măsoară o cotă parte din soluţia obţinută la dezagregare şi se trece prin coloană cu o viteză de scurgere de circa 2 cm^3/min. În acest fel, pe răşina schimbătoare de ioni se fixează numai ionii Fe(III), în timp ce vanadiul, sub formă de V(V), trece în soluţia care se colectează. O anumită parte din V(V), prezent în soluţia iniţială, poate fi redus în contact cu schimbătorul de ioni la V(IV), care este, de asemenea, reţinut pe coloană. De aceea, în faza următoare, V(IV) se eluează cu un volum de 20—30 cm^3 soluţie 0,01 M de H_2SO_4 ce conţine 1% H_2O_2. În final, se amestecă cele două porţiuni de soluţie care conţin numai V(V). Fie V_1 volumul total al soluţiei astfel obţinute. Se eluează apoi Fe(III) prin trecerea prin coloană a unui volum de 30—50 cm^3 soluţie HCl 2M (cu rol de eluent). Fie V_2 volumul soluţiei clorhidrice conţinînd Fe(III). Din cele două soluţii finale se vor lua cote-părţi pentru determinările cantitative ulterioare.

Determinarea cantitativă a vanadiului şi a fierului a fost efectuată prin metode spectrofotometrice bazate pe proprietatea vanadiului şi a fierului de a forma combinaţii complexe ce prezintă absorbţie în domeniul vizibil. Astfel, V(V) formează cu wolframatul de sodiu, în soluţii acide şi în prezenţa acidului fosforic, un heteropoliacid mixt de tipul complexului vanado-fosfo-wolframic, al cărui spectru în domeniul vizibil prezintă o bandă de absorbţie cu $\lambda_{max.} = 400$ mμ.

Determinarea fierului s-a bazat pe proprietatea ionului Fe(III) de a forma cu anionul SCN^- ionul complex $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ ce prezintă o absorbţie maximă la $\lambda = 480$ mμ.

Determinările de absorbanţă s-au efectuat cu ajutorul spectrofotometrelor de tip Spekord UV—VIS (Carl Zeiss Jena) şi Spekol.

Rezultate şi discuţii

1. Determinarea spectrofotometrică a vanadiului

Determinarea spectrofotometrică a vanadiului se bazează pe formarea unui heteropoliacid mixt între V_2O_5 şi anionul dodeca-wolframo-fosforic, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [6—8]. În acest scop, s-a construit mai întîi o curbă de etalonare. Astfel, s-a preparat o soluţie de V(V) prin dizolvarea unei cantităţi cunoscute de V_2O_5 într-o cantitate corespunzătoare de soluţie de NaOH. Concentraţia soluţiei iniţiale a fost de 0,01 μg V/cm^3. Cu volume diferite din această soluţie, se obţine complexul vanado-fosfo-wolframie. Practic, la un volum de soluţie de vanadiu de 0,1—5 cm^3 se adaugă apă bidistilată pînă la un volum final de

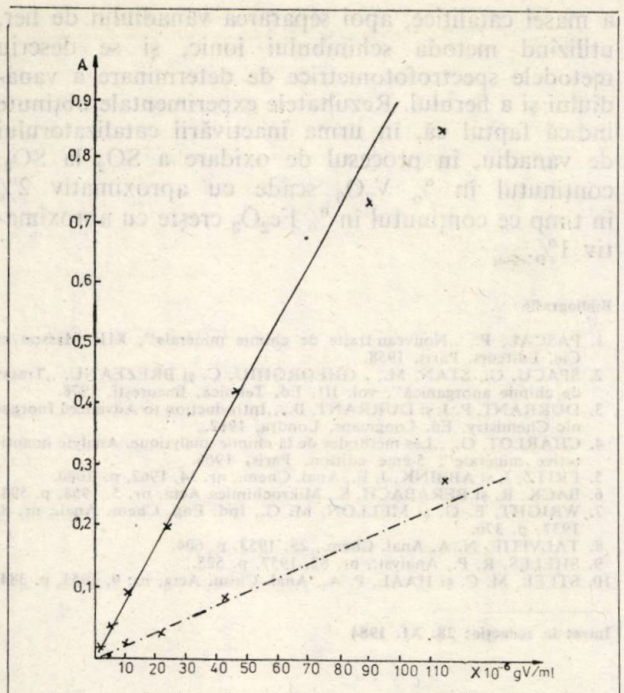


Fig. 1. Curba de etalonare pentru determinarea vanadiului:
—— $\lambda = 400$ mμ; —·—·— $\lambda = 434$ mμ; cuv : 0,5 cm

50 cm³. Apoi, din fiecare soluție se măsoară un volum de 10 cm³, la care se adaugă în ordine: 2 cm³ soluție acid azotic 1:1; 0,3 cm³ H_3PO_4 concentrat și 0,5 cm³ soluție de wolframat de sodiu 10%. Se agită amestecul de reacție și se încălzește ușor pentru a favoriza formarea complexului vanado-fosfo-wolframic. După răcirea soluțiilor, se determină absorbanța acestora la $\lambda_1 = 400$ mμ și $\lambda_2 = 434$ mμ. Pe baza acestor determinări, se trasează curba etalon, pentru cele două lungimi de undă, care este redată în figura 1. Se constată că legea Lambert-Beer se aplică bine pentru un domeniu de concentrație mai larg în cazul determinărilor de la $\lambda_1 = 400$ mμ, fără însă să se depășească concentrația de 60—70 μg V/cm³.

Determinarea propriu-zisă a vanadiului din probele de catalizatori uzați și noi s-a efectuat în aceleași condiții cu cele cerute de construirea curbei de calibrare. Astfel, un volum măsurat din soluția de V(V), obținută la separarea prin schimb ionic, este tratat în mod corespunzător pentru formarea complexului vanado-fosfo-wolframic de culoare galbenă. Se determină apoi absorbanța la $\lambda = 400$ mμ. Cu ajutorul curbei de calibrare, se determină direct concentrația soluției exprimată în μg V/cm³ și, de aici, conținutul probei de catalizator în % V_2O_5. În mod asemănător, se determină și conținutul în % V_2O_5 ce corespunde cantității de V(IV) eluat și oxidat în prealabil la V(V). Conținutul total în V_2O_5 se obține prin însumarea celor două valori. Rezultatele privind determinarea vanadiului sînt prezentate în tabelul 1.

2. Determinarea spectrofotometrică a fierului

Metoda spectrofotometrică de determinare a fierului cu tiocianat se bazează pe proprietatea ionului

Tabelul 1

DATE PRIVIND DETERMINAREA VANADIULUI DIN CATALIZATORI UZAȚI ȘI INIȚIALI

Nr. determinării	Catalizator uzat		Catalizator inițial	
	proba, g	% V_2O_5	proba, g	% V_2O_5
1	0,2354	3,45	0,2456	5,60
2	0,2354	3,50	0,2456	5,90
3	0,2138	3,70	0,2531	6,10
4	0,2138	3,40	0,2531	6,20
5	0,1956	3,75	0,2249	6,15
6	0,1956	3,60	0,2249	6,00

Fe(III) de a forma, în mediu acid, cu ionul SCN^- un complex de culoare roșie al cărui spectru în vizibil prezintă o bandă de absorbție caracteristică cu $\lambda_{max.} = 480$ mμ [9, 10].

În acest scop, se fac determinări de absorbanță mai întîi pe soluții din sistemul Fe^{3+}—SCN^-, de concentrații cunoscute, în vederea construirii curbei de calibrare. S-a folosit o soluție inițială de Fe^{3+} de concentrație $0{,}2873.10^{-3}$ g Fe/cm³ și o soluție apoasă de KSCN 15%. La diferite volume de soluție de Fe^{3+}, se adaugă 7 cm³ soluție de KSCN, 2 cm³ soluție HCl 37% și apă distilată pînă la un volum total de 10 cm³. Se determină absorbanța fiecărei soluții la 480 mμ și se construiește curba de calibrare (fig. 2). Ca martor a fost folosită apa distilată, grosimea cuvei fiind de 0,5 cm. Pentru determinarea fierului din soluția obținută la eluarea ionilor Fe(III), se măsoară un anumit volum din soluția respectivă (al cărui volum inițial a fost V_2) și se procedează ca și în cazul determinărilor pentru construirea curbei de calibrare. Pentru o anumită valoare a absorbanței unei soluții de Fe^{3+} supuse analizei, corespunde o anumită concentrație exprimată în unități μg Fe/cm³, determinată pe baza curbei de calibrare. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Se constată că metodele aplicate în vederea determinării celor doi componenți de bază, V(V) și Fe(III), din catalizatorii uzați și noi conduc la rezultate experimentale reproductibile, în condițiile respectării stricte a parametrilor de lucru.

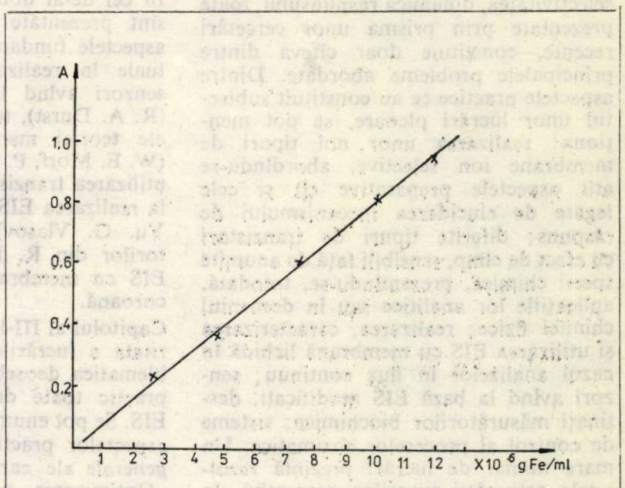


Fig. 2. Curba de etalonare pentru determinarea fierului:
$\lambda = 480$ mμ; cuva: 0,5 cm.

Tabelul 2

DATE PRIVIND ANALIZA FIERULUI DIN CATALIZATORI UZAŢI ŞI NOI

Nr. determinării	Catalizator uzat		Catalizator iniţial	
	proba, g	% Fe_2O_3	proba, g	% Fe_2O_3
1	0,2354	2,55	0,2456	1,33
2	0,2354	2,70	0,2456	1,40
3	0,2138	2,49	0,2531	1,29
4	0,2138	2,76	0,2531	1,48
5	0,1956	2,88	0,2249	1,22
6	0,1956	2,61	0,2249	1,38

Concluzii

Studiul a avut drept scop caracterizarea analitică a unor componenţi de bază din catalizatorii de vanadiu uzaţi, cu implicaţii practice în elaborarea unei metode de recuperare a acestora. Astfel, se prezintă o metodă de solubilizare acidă (cu bisulfat de potasiu) a masei catalitice, apoi separarea vanadiului de fier, utilizînd metoda schimbului ionic, şi se descriu metodele spectrofotometrice de determinare a vanadiului şi a fierului. Rezultatele experimentale obţinute indică faptul că, în urma inactivării catalizatorului de vanadiu, în procesul de oxidare a SO_2 la SO_3, conţinutul în % V_2O_5 scade cu aproximativ 2% în timp ce conţinutul în % Fe_2O_3 creşte cu aproximativ 1%.

Bibliografie

1. PASCAL, P., „Nouveau traité de chimie minérale", XII, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1958.
2. SPACU, G., STAN, M., , GHEORGHIU, C. şi BREZEANU, „Tratat de chimie anorganică", vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
3. DURRANT, P. J. şi DURRANT, B., „Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, Ed. Longmans, Londra, 1962.
4. CHARLOT, G., „Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale", 5-ème edition, Paris, 1966.
5. FRITZ, J. şi ABBINK, J. E., Anal. Chem., nr. 34, 1962, p. 1080.
6. BACK, R. şi BERABACH, S., Mikrochimica Acta, nr. 5, 1958, p. 593.
7. WRIGHT, E. G. şi MELLON, M. G., Ind. Eng. Chem. Anal., nr. 8, 1937, p. 376.
8. TALVITIE, N. A. Anal. Chem., 25, 1953, p. 604.
9. SHELES, R. P., Analyst., nr. 82, 1957, p. 525.
10. STEEL, M. C. şi HAAL, P. A., Anal. Chim. Acta, nr. 9, 1953, p. 384.

Intrat în redacţie: 28. XI. 1984

recenzii

* * * ION SELECTIVE ELECTRODES. **Electrozi ion selectivi.** Editori E. PUNGOR şi I. BUZAŞ, Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1985, 766 p.

Cel de-al patrulea simpozion privind electrozii ion selectivi, desfăşurat în Ungaria, la Mátrafüred, în perioada 8—12 octombrie 1984, a constituit cadrul de expunere a cîtorva probleme importante în acest domeniu. Deşi s-a pus un accent deosebit pe aspectele teoretice, numeroase lucrări au abordat şi latura practică. Volumul reuneşte, în reproducere integrală, cele 50 de lucrări prezentate în cadrul simpozionului. Mecanismul de răspuns al electrozilor ion selectivi (EIS), aspecte teoretice privind selectivitatea, dinamica răspunsului, toate prezentate prin prisma unor cercetări recente, constituie doar cîteva dintre principalele probleme abordate. Dintre aspectele practice ce au constituit subiectul unor lucrări plenare, se pot menţiona: realizarea unor noi tipuri de membrane ion selective, abordîndu-se atît aspectele preparative cît şi cele legate de elucidarea mecanismului de răspuns; diferite tipuri de tranzistori cu efect de cîmp, sensibili faţă de anumite specii chimice, prezentîndu-se, totodată, aplicaţiile lor analitice sau în domeniul chimiei fizice; realizarea, caracterizarea şi utilizarea EIS cu membrană lichidă în cazul analizelor în flux continuu; senzori avînd la bază EIS modificaţi, destinaţi măsurătorilor biochimice; sisteme de control al proceselor enzimatice. Un mare număr de lucrări prezintă rezultatele activităţii autorilor respectivi în diverse domenii, dintre care se pot cita: analiza de interes clinic, aplicaţii analitice industriale şi, legat de această problemă, interpretarea automată a datelor prin intermediul calculatoarelor, cercetări privind interferenţele în cazul măsurătorilor cu EIS.

Structurat pe patru capitole, volumul prezintă în prima sa parte comunicările susţinute în cadrul şedinţelor plenare. Se evidenţiază contribuţia colectivului U. Oesch, P. Anker, D. Ammann şi W. Simon în legătură cu optimizarea EIS cu membrane polimerice destinaţi analizelor clinice, precum şi lucrarea referitoare la selectivitatea EIS cu membrană lichidă şi utilizarea lor în analiza în flux, în opinia şcolii japoneze reprezentată prin N. Ishibashi, T. Imato, M. Yamauchi, M. Ktahira şi A. Jyo.

În cel de-al doilea capitol al volumului sînt prezentate lucrările ce abordează aspectele fundamentale şi tendinţele actuale în realizarea şi utilizarea EIS: senzori avînd la bază EIS modificaţi (R. A. Durst), tendinţe noi şi consecinţe ale teoriei membranelor ion selective (W. E. Morf, P. Oggenfuss şi W. Simon), utilizarea tranzistorilor cu efect de cîmp la realizarea EIS (J. Janata şi, respectiv, Yu. G. Vlasov), realizări ale cercetătorilor din R. P. Ungară în domeniul EIS cu membrane ce au la bază eteri coroană.

Capitolul al III-lea reuneşte marea majoritate a lucrărilor prezentate prin problematica deosebit de variată acoperind practic toate domeniile de utilizare a EIS. Se pot enumera, astfel, din categoria aspectelor practice privind problemele generale ale caracterizării EIS, lucrarea „Optimizarea metodelor experimentale de determinare a coeficienţilor de selectivitate a EIS prin tehnica adaosului cunoscut" (M. Čakrt), precum şi „Efectul ionilor primari şi interferenţi asupra proceselor de suprafaţă în cazul EIS cu membrană cristalină" (E. G. Harsányi, K. Toth, E. Pungor). O atenţie deosebită a fost acordată aspectelor tehnologice legate de realizarea diverselor tipuri de electrozi: „Sticle cu rezistenţă electrică scăzută" (E. Hopîrtean, E. Vereş, E. Ştefănigă, H. Lingner, C. Savici), EIS avînd la bază filme de SnO_2" (F. Kormos). Lucrările prezentate au evidenţiat preocuparea autorilor şi sub aspectul abordării tehnicilor de lucru moderne, în acest sens putîndu-se menţiona, printre altele, lucrările: „Măsurători cu tranzistori cu efect de cîmp ion sensibili" (V. Timar-Horvath, G. Vegh), şi „Sistem de titrare automată cu interpretare pe calculator a datelor" (R. Kucharowski, W. Kluge, E. Kasper, A. Drescher). Un mare număr de lucrări prezintă o serie de aplicaţii în diverse domenii: protecţia mediului, analize clinice, controlul analitic al unor procese industriale.

Ultimul capitol al volumului este rezervat discuţiilor purtate cu ocazia organizării în cadrul simpozionului a unei mese rotunde privind problema standardelor în determinările cu EIS.

Prin problematica abordată, prin prezentarea „în extenso" a lucrărilor, se poate afirma că acest volum este deosebit de util celor ce lucrează în domeniul EIS, permiţînd o îmbogăţire şi o actualizare a cunoştiinţelor, ridicînd o serie de probleme la care se aşteaptă încă răspunsul. Se apreciază că volumul poate constitui un argument în plus în legătură cu posibilităţile oferite de utilizarea EIS pentru chimiştii ce lucrează în cadrul laboratoarelor de analiză.

D. VÎRTOSU

MARIA GAZA
MARIA BLEBEA
LUDMILA DAN
HERMANN KOLCK
IOSIF IANCULOV

Metodă gaz-cromatografică de dozare a apei din metiletilcetonă

C.Z.. 543.544.543.3:547.284.4

Lucrarea prezintă o metodă gaz-cromatografică de determinare a apei din solvenţi uzuali pentru poliuretani. Se discută rezultatele obţinute prin metoda adaosului de standard la dozarea apei din metiletilcetonă. Determinările s-au efectuat pe o coloană umplută cu copolimer poros (Chromosorb 104) şi folosind un detector de conductibilitate termică. Deviaţia standard relativă a fost sub 5%.

The paper presents a gas-chromatographic water determination method in order to characterize polyurethan solvents. The results obtained from water determinations in methyl-ethyl ketone samples by using the standard addition method, are discussed. The analyses were performed on a porous polymer (Chromosorb 104 (packed column, using a thermal conductivity detector, the relative standard deviation beeing less than 5%.

В работе описан газ-хроматографический метод определения воды в общепринятых растворителях для полиуретанов. Обсуждаются результаты, полученные методом добавления стандарта при дозировке воды в метилэтилкетоне. Определения проводились на колонне, наполненной пористым сополимером (Хромосорб 104), используя детектор термической проводимости. Относительное стандартное отклонение было ниже 5%.

Unele utilizări ale poliuretanilor implică folosirea solvenţilor de înaltă puritate. Aceştia, în special metiletilcetona, se folosesc frecvent atît în domeniul sintezei, ca mediu de reacţie, cît şi ca solvent, mai ales în cazul aplicabilităţii adezivilor şi lacurilor poliuretanice [1].

Monomerii de izocianat folosiţi în această tehnologie sînt foarte reactivi cu compuşii cu hidrogen activ prezenţi în solvenţi, astfel că una din condiţiile esenţiale pe care aceşti solvenţi trebuie să o îndeplinească se referă la conţinutul de apă cît mai redus.

Componenta izocianică reacţionează cu componenta hidroxilică şi se formează gruparea uretanică (1), dar şi cu apa, formînd grupări ureice disubstituite nedorite (2):

$$R' - OH + OCN - R \dashrightarrow - R' - O - CO - NH - R - \quad (1)$$

$$2R - NCO + H_2O \dashrightarrow - R - NH - CO - NH - R - + CO_2 \quad (2)$$

Reacţia cu apa modifică stoichiometria reacţiei principale, apariţia în lanţul poliuretanic a grupărilor ureice avînd consecinţe asupra proprietăţilor polimerului [1, 2].

Impurităţile nedorite în cei mai uzuali solvenţi din tehnologia poliuretanilor sînt: apa şi alcoolul etilic în acetatul de etil, apa şi alcoolul izopropilic în acetonă, apa şi metanolul în metiletilcetonă.

Ing. MARIA GAZA, ing. MARIA BLEBEA, ing. LUDMILA DAN, ing.. HERMANN KOLCK şi ing. IOSIF IANCULOV, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice — Laborator Timişoara.

La titrarea apei cu reactiv Karl Fischer în prezenţa grupărilor carbonilice apar unele dificultăţi.

Urmele de apă şi alcooli alifatici se pot determina prin cromatografie de lichid (HPLC — cromatografie de lichid de înaltă performanţă), dar metoda necesită derivatizarea prealabilă a probei cu fenilizocianat [3, 4]. Este necesară o metodă analitică rapidă pentru controlul purităţii solvenţilor utilizaţi în tehnologia poliuretanilor.

La analiza gaz-cromatografică a solvenţilor polari de masă moleculară mică şi, în special, la dozarea urmelor de apă din aceşti solvenţi, se folosesc cu rezultate bune, în calitate de fază staţionară, copolimeri macroporoşi perlaţi ai divinilbenzenului cu diferiţi monomeri (etilvinilbenzen, stiren, acrilonitril, vinilpiridină, etc.), cele mai cunoscute sorturi comerciale fiind cele din seria Porapak şi din seria Chromosorb 100 [5—17]. Avantajele principale la folosirea acestor faze staţionare, în comparaţie cu umpluturi de coloană pe bază de suporturi diatomitice (sorturile comerciale Chromosorb P şi W) constau în următoarele:

— stabilitate termică (190—275°C) şi mecanică bună;

— eluarea apei înaintea tuturor solvenţilor organici;

— obţinerea de picuri cromatografice perfect simetrice pentru compuşi polari (chiar şi pentru apă).

Mc Donald şi Brady [18], pe baza valorilor constantelor Rohrschneider şi Mc Reynolds folosite la alegerea fazei staţionare pentru obţinerea unei

Tabelul 1

DIFERENȚA INDICILOR DE REȚINERE PENTRU PERECHEA TERȚBUTANOL / METILETILCETONĂ, ÎN FUNCȚIE DE SUPORTUL UTILIZAT [18].

Natura umpluturii	Metiletilcetonă	Terțbutanol	Δ	Natura umpluturii	Metiletilcetonă	Terțbutanol	Δ
Chromosorb 101	645	565	80	Porapak P	650	560	90
Chromosorb 102	570	525	45	Porapak Q	580	538	42
Chromosorb 103	640	575	65	Porapak Q—S	565	525	40
Chromosorb 104	860	735	125	Porapak R	580	545	35
Chromosorb 105	580	545	35	Porapak S	575	550	25
Chromosorb 106	540	505	35	Porapak N	705	605	100
Chromosorb 107	650	620	30	Porapak T	700	675	25
Chromosorb 108	675	645	30	—	—	—	—

separări gaz-cromatografice cît mai selective, au examinat indicii Kovacs calculați de Dave [19] pentru terț-butanol și metiletilcetonă, datele obținute de ei pentru seria Chromosorb 100 și Porapak fiind cele din tabelul 1. Se poate observa că cele mai ridicate valori pentru Δ (diferența între indicii de reținere ai metiletilcetonei și terțbutanolului), deci o bună separare, le dețin umpluturile de tipul Porapak P și N, respectiv, Chromosorb 104.

În lucrarea de față s-au testat sorturile Chromosorb 104 și Porapak P la analiza gaz-cromatografică a solvenților uzuali din tehnologia poliuretanilor.

Partea experimentală

S-a lucrat cu un gaz-cromatograf de tip GCHF 18.3—4, tip Chromatron (R.D.G.), echipat cu detector de conductibilitate termică și coloane de oțel inox (lungimea 2 m, diametrul interior 4 mm), umplute cu Porapak P, 60—80 mesh (coloana *A*), respectiv, Chromosore 104, 80—100 mesh (coloana *B*). Temperaturile de lucru au fost: 150°C (termostatul coloanei), 165°C (evaporator) și 170°C (detector); debitul de gaz purtător (H_2): 40—60 ml/min; cantitatea de probă injectată: 1—3 μl.

La dozarea apei din solvenți, s-a apelat la metoda adaosului standard [20], procedînd astfel: într-un vas conic cu dop rodat, s-a cîntărit cu precizie de 2.10^{-4} g aproximativ 50 g solvent și 0,1—0,2 g apă. S-au efectuat cîte trei injectări a 1 μl din solventul inițial, respectiv, din cel cu adaos de apă. S-au evaluat suprafețele medii ale picurilor de apă, iar conținutul de apă a fost calculat cu ajutorul formulelor:

$$\frac{A_{solv}}{A_{std}} = \frac{g \cdot W_{std}}{(g + x) W_{solv}} \qquad (3)$$

$$\text{Apa, } \% = \frac{g}{W_{solv}} \cdot 100 \qquad (4)$$

unde:

A_{solv} este suprafața medie a picului de apă înaintea adaosului de standard cm^2;

A_{std} — suprafața medie a picului de apă după adaos cm^2;

W_{solv} — cantitatea de solvent înaintea adaosului de standard, *g*;

W_{std} — cantitatea de solvent după adăugarea apei, *g*;

x — cantitatea de apă adăugată, *g*;

g — se calculează din ecuația (3) și reprezintă apa existentă inițial în solvent.

Cunoscînd pe *g* și W_{solv}, se calculează conținutul procentual de apă cu relația (4).

Anhidrificarea metiletilcetonei, folosită pentru verificarea metodei, s-a efectuat prin distilare pe sulfat de sodiu anhidru și păstrare, în continuare, pe sită moleculară de 5 Å, timp de o săptămînă [19].

Rezultate și discuții

Injectînd în condițiile arătate cîte 1 μl din fiecare substanță ce prezintă interes (componenții solvenților),

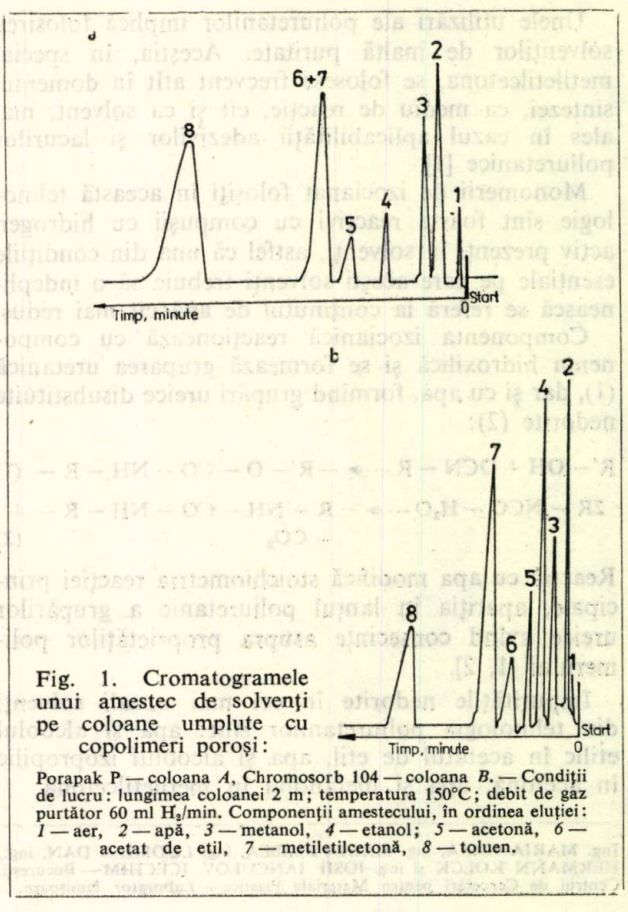


Fig. 1. Cromatogramele unui amestec de solvenți pe coloane umplute cu copolimeri poroși: Porapak P — coloana *A*, Chromosorb 104 — coloana *B*. — Condiții de lucru: lungimea coloanei 2 m; temperatura 150°C; debit de gaz purtător 60 ml H_2/min. Componenții amestecului, în ordinea eluției: *1* — aer, *2* — apă, *3* — metanol, *4* — etanol; *5* — acetonă, *6* — acetat de etil, *7* — metiletilcetonă, *8* — toluen.

s-au obținut reținerile relative din tabelul 2, valori ce s-au calculat în raport cu parametrul de reținere a metiletilcetonei, considerat a fi egal cu unitatea.

Cromatograme tipice pentru amestecuri de solvenți folosiți în tehnologia poliuretanilor sînt prezentate în figura 1. Se poate observa separarea bună a tuturor componenților pe coloana *B*, fapt pentru care această coloană a fost preferată coloanei *A*, pe care acetatul de etil și metiletilcetona prezintă practic aceeași reținere și nu se separă.

Tabelul 2

VALORILE REȚINERILOR RELATIVE, FOLOSIND COLOANE UMPLUTE CU COPOLIMERI MACROPOROȘI (LUNGIMEA COLOANEI 2 m, TEMPERATURA 150°C, DEBIT GAZ PURTĂTOR 40—60 ml/min).

Componentul	Coloana *A*, Porapak P	Coloana *B*, Chromosorb 104
Apă	0,12	0,30
Metanol	0,15	0,36
Etanol	0,29	0,42
Acetonă	0,42	0,58
Acetat de etil	1,03	0,72
Metiletilcetonă	1,00	1,00
Toluen	3,00	1,47

Pentru a verifica metoda de dozare a apei în metiletilcetonă, s-a analizat o mostră cu conținut redus de apă. În tabelul 3, sînt prezentate datele (cantitățile luate în lucru, suprafețele măsurate) și rezultatele (conținutul de apă din proba inițială) acestor determinări.

Tabelul 3

CONȚINUTUL PROCENTUAL DE APĂ DIN METILETILCETONĂ USCATĂ PE SITĂ MOLECULARĂ

Nr. probă	Cantități luate în lucru, g		Suprafața picului de apă, %		Conținutul de apă găsit, %
	solvent	apa	inițială	după adaos	
1	50,0135	0,1052	0,062	0,490	0,030
2	50,0178	0,1500	0,062	0,602	0,034
3	50,0288	0,1825	0,062	0,756	0,032
4	50,0287	0,2097	0,062	0,893	0,031

Rezultatele din tabelul 3 reprezintă medii a cel puțin 5 injectări, deviația standard realizată de circa 3% încadrîndu-se în limita maximă admisă (5%) pentru acest gen de analize. Metoda adaosului standard asigură deci o precizie și reproductibilitate corespunzătoare dozării urmelor de apă în cetone. Rezultatele din tabel demonstrează, totodată reproductibilitatea procedeului de uscare aplicat, care la toate probele a condus la un conținut de apă cuprins între 0,030 și 0,035 %.

Tabelul 4 cuprinde rezultatele analizelor efectuate pe cîteva loturi de metiletilcetonă tehnică, tratate și netratate cu sită moleculară. Rezultatele analizelor s-au reflectat în calitatea lacurilor poliuretanice obținute cu ajutorul acestor solvenți, în cazul loturilor tratate, lacurile fiind perfect transparente și de calitate corespunzătoare, spre deosebire de lacurile la care s-a folosit solvent netratat.

Tabelul 4

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND DOZAREA APEI DIN METILETILCETONA TEHNICĂ, LOTURI NETRATATE ȘI TRATATE CU SITĂ MOLECULARĂ.

Nr. și felul probei	Cantități luate în lucru, g		Suprafața picului de apă, %		Conținutul de apă, %
	solvent	apă	inițială	după adaos	
1. Netratat	50,1624	0,0443	0,154	0,273	0,144
2. Netratat	50,0084	0,2028	0,201	0,812	0,133
3. Tratat	50,4134	0,0542	0,107	0,281	0,066
4. Tratat	49,9561	0,0512	0,101	0,279	0,060
5. Tratat	55,0280	0,2957	0,078	0,747	0,061

Concluzii

Metoda de analiză gaz-cromatografică propusă prezintă precizia necesară dozării cantităților mici de apă din cetone, în speță din metiletilcetonă.

Această metodă este potențial valabilă și pentru dozarea simultană a alcoolilor prezenți în solvenții pentru poliuretani, ceea ce îi conferă utilitate în analiza rapidă și completă a acestora.

Bibliografie

1. MYERS, R. și LONG, J. S., „Film Forming Compositions", vol. I, Edward Arnold Publ., London, 1967, p. 447 și 456.
2. SAUNDERS, J. H. și FRISCH, K. C., „Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience Publ., London, 1964, p. 76.
3. BJÖRKQUIST, B. si TOIVONEN, H., J. Chromatog. nr. 153, 1978, p. 265.
4. BJÖRKQUIST, B. și TOIVONEN, H., J. Chromatog. nr. 178, 1979, p. 271.
5. MOORE, J. C. şJ. Polymer Sci., A-2, 1964, p. 835.
6. HOLLIS, O. L., Anal. Chem. nr. 38, 1966, p. 309.
7. HOLLIS, O. L. și HAYE, W. W. J. Gas Chromatog., nr. 4, 1966, p. 235.
8. BAUMANN, F. și GILL, J. M., Aerograph Research Notes, Spring, 1966, p 1.
9. MALINSKY, J. și SEIDL, J., Chem. Prum. nr. 6, 1967, p. 331.
10. SCHWACHULA, G. și HÄUPKE, K., Z. Chemie, nr. 8, 1968, p. 112.
11. KOLK, H., GROS, I. și KNALL, H., Mat. Plastice, 7, nr. 7, 1970, p. 356.
12. * * * Techn. Bulletin Porapak-Gas-Cromatography Column Packing Materials, Waters Associates Inc., Framingham, Mass., S.U.A., 1971.
13. * * * Techn. Bulletin Chromosorb, John's Manville, Chromatographfic Dept., New York, S.U.A., 1972.
14. FULLER, E. N., Anal. Chem. **44**, nr. 11, 1972, p. 1747.
15. SEIDL, J., Chem. Prum., **25**, 1975, p. 416.
16. DRĂGAN, S., NICHIFOR, M. și PETRARIU, I., Mat. Plastice, **14**, nr. 2, 1977, p. 74.
17. HOFFMANN, H., HENKE, M., HÄUPKE, K. și SCHWACHULA, G., Plaste Kautschuk, **25**, nr. 8, 1978, p. 453.
18. MC. DONALD, J. C. și BRADY, C. A., Amer. Lab., **6**, nr. 10, 1974, p. 11; Anal. Chem. **47**, 1975, p. 947.
19. DAVE, S., J. Chromatog. Sci., 7, 1969, p. 389.
20. JOHNSON, E. L. și STEVENSON, R., „Basic Liquid Chromatography", Varian Associates Inc., 1978, p. 240.
21. RIDDICK, A. J. și BUNGAR, W. B., „Organic Solvents", vol. II, John Wiley and Sons. Inc., ed. a 3-a, 1970, p. 569.

Intrat în redacție: 27. XI. 1984

LUCREȚIA SCHMIDT

Comportarea oțelurilor cu crom din punctul de vedere al rezistenței la coroziune

C.Z.: 620.193:669.14.018.8

În scopul extinderii domeniului de utilizare a oțelurilor inoxidabile feritice (cu crom) turnate la Întreprinderea de Utilaj Chimic Făgăraș, a fost studiată rezistența la coroziune a oțelurilor cu crom. Această extindere a fost determinată de necesitatea reducerii consumului elementelor de aliere deficitare și îndeosebi a nichelului. Lucrările experimentale au urmărit comportarea oțelului feritic marca $T_{10}Cr_{17}$ la acțiunea unor agenți chimici anorganici (acizi, baze, săruri) și organici la temperatura ambiantă și temperatură de fierbere. Aprecierea rezistenței la coroziune s-a făcut prin calculul vitezei de coroziune V_k pe baza pierderii de masă, raportată la suprafață și unitate de timp.

The study of the behaviour of chrome steels from the point of view of resistance to corrosion was performed with a view to extend the domain of use of ferritic (with chrome) stainless steels, cast at the Chemical Equipment Enterprise—Făgăraș. This extension was determined by the need of reducing the consumption of defficient elements for alloys, and mainly nickel. The experiments envisaged the behaviuor of $T_{10}Cr_{17}$ ferritic steel to the action of some inorganic chemical agents: acids, bases, salts, and organics at the ambient temperature and boil temperature. The evaluation of resistance to corrosion was performed by the calculus of the corrosion rate, Vk, on the basis of mass loss reported to surface and time unit.

Изучение поведения хромистых сталей с точки зрения коррозионной стойкости осуществлялось в целью расширения области применения нержавеющих ферритных (хромистых) сталей производства П.Х.О. Фэгэраш. Это расширение вызвано также необходимостью снижения расхода дефицитных элементов легирования, прежде всего никеля. В экспериментальных работах установлено поведение ферритной стали марки $T_{10}Cr_{17}$ под действием некоторых химических неорганических агентов: кислоты, щелочи, соли при комнатной температуре и температуре кипения. Оценка коррозионной стойкости сделана на основе расчета скорости коррозии, V_k, учитывая потерю массы, отнесенную к площади поверхности и единице времени.

În cadrul studiului efectuat, s-a urmărit practic comportarea la acțiunea agenților chimici corosivi a oțelului feritic marca $T_{10}Cr_{17}$ turnat în două variante W 4027 și W 4059 cu conținuturi reduse de nichel.

Compoziția chimică a celor două variante este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Material	C, %	Si, %	Mn, %	Cr, %	Ni, %
1	W 4027	0,14	0,64	1,45	14,20	0,21
2	W 4059	0,19	0,67	1,19	16,88	1,43

Ing. LUCREȚIA SCHMIDT, Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive Lacuri și Vopsele — București. Punct de cercetare. Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraș.

După turnare, oțelurile au fost supuse unui tratament termic de recoacere la 780°C, timp de două ore, răcite în cuptor pînă la 400°C și apoi răcite în aer.

Partea experimentală

Determinarea comportării la coroziune a oțelurilor cu crom s-a efectuat pe epruvete prelevate din plăci turnate.

După prelevare, epruvetele au fost prelucrate prin frezare și rectificare, la dimensiunile impuse de norme.

Epruvetele prelucrate au fost supuse, în continuare, unor operații de condiționare, degresare și au fost apoi cîntărite în vederea expunerii la acțiunea agenților chimici.

Condițiile de lucru (agenți chimici, concentrație, temperatură) au fost stabilite în funcție de necesitățile practice din industria chimică și după criteriile de rezistență chimică a oțelurilor crom-nichel, prezentate în literatura tehnică de specialitate.

Tabelul 2

COMPORTAREA OȚELULUI $T_{15}Cr_{17}$ LA AGENȚI CHIMICI, LA TEMPERATURA DE FIERBERE

Nr. crt.	Mediu chimic	Concentrație, %	Timp, h	Oțel turnat W 4027		Oțel turnat W 4059	
				V_k, mm/an	rezistență	V_k, mm/an	rezistență
1	HNO_3	1	168	0,68	RM cls. 7	0,46	RM cls. 6
2	HNO_3	1	336	0,35	RM cls. 6	0,26	RM cls. 6
3	HNO_3	1	720	0,20	RM cls. 6	0,15	RM cls. 6
4	H_3PO_4	1	168	0,014	R cls. 4	0,008	FR cls. 3
5	H_3PO_4	1	336	0,010	R cls. 4	0,006	FR cls. 3
6	H_3PO_4	1	720	0,009	FR cls. 3	0,004	FR cls. 2
7	H_3PO_4	10	168	0,16	RM cls. 6	0,09	R cls. 5
8	H_3PO_4	10	336	0,16	RM cls. 6	0,08	R cls. 5
9	H_3PO_4	10	720	0,21	RM cls. 6	0,084	R cls. 5
10	NaCl	5	168	0,025	R cls. 4	0,007	FR cls. 3
11	NaCl	5	336	0,03	R cls. 4	0,010	FR cls. 3
12	NaCl	5	720	0,04	R cls. 4	0,016	R cls. 4
13	NH_4Cl	25	168	0,34	RM cls. 6	0,034	R cls. 4
14	NH_4Cl	25	336	0,50	RM cls. 6	0,035	R cls. 4
15	NH_4Cl	25	720	0,30	RM cls. 6	0,05	R cls. 4
16	C_2H_5OH	abs.	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
17	C_2H_5OH	abs.	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
18	C_2H_5OH	abs.	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
19	Benzină	Co90	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
20	Benzină	Co90	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
21	Benzină	Co90	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
22	NH_4NO_3	65	168	0,16	RM cls. 6	0,037	R cls. 4
23	NH_4NO_3	65	336	0,17	RM cls. 6	0,064	R cls. 5
24	NH_4NO_3	65	720	0,16	RM cls. 6	0,089	R cls. 5
25	KNO_3	25	168	0,003	FR cls. 2	0,002	FR cls. 2
26	KNO_3	25	336	0,0012	FR cls. 2	< 0,001	PR cls. 1
27	KNO_3	25	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
28	K_2CO_3	50	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
29	K_2CO_3	50	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
30	K_2CO_3	50	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
31	Na_2CO_3	20	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
32	Na_2CO_3	20	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
33	Na_2CO_3	20	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
34	$KMnO_4$	10	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
35	$KMnO_4$	10	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
36	$KMnO_4$	10	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
37	KOH	20	168	0,0023	FR cls. 3	0,0018	FR cls. 2
38	KOH	20	336	0,0015	FR cls. 2	0,001	FR cls. 2
39	KOH	20	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
40	$Ca(OH)_2$	25	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
41	$Ca(OH)_2$	25	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
42	$Ca(OH)_2$	25	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
43	$Pb(CH_3COO)_2$	40	168	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
44	$Pb(CH_3COO)_2$	40	336	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
45	$Pb(CH_3COO)_2$	40	720	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1

LEGENDA : conform STAS 9684-1982

1. PR	— perfect rezistent	< 0,001	mm/an clasa 1
2. FR	— foarte rezistent	0,001—0,005	mm/an clasa 2
		0,005—0,01	mm/an clasa 3
3. R	— rezistent	0,01—0,05	mm/an clasa 4
		0,05—0,1	mm/an clasa 5
4. RM	— rezistența medie*	0,10—0,5	mm/an clasa 6
		0,5—1	mm/an clasa 7
5. NR	— nerezistent	1—5	mm/an clasa 8
		5—10	mm/an clasa 9

* Materialul poate fi utilizat, de la caz la caz.

Timpul de verificare a fost de 168, 336 și 720 h pentru probele expuse la temperatura de fierbere (circa 100°C) și 1, 3, 6 și 12 luni pentru probele expuse la temperatura ambiantă (23 ± 3°C).

În toată perioada de expunere probele au fost urmărite, iar la intervalele de timp stabilite, au fost demontate, examinate vizual și apoi cîntărite, pentru determinarea modificărilor de caracteristici fizice.

Aprecierea rezistenței la coroziune s-a făcut prin calculul vitezei de coroziune pe baza pierderii de masă raportată la suprafață și în unitatea de timp.

Rezultatele obținute sînt centralizate în tabelul 2, pentru probele efectuate la temperatura de fierbere, și în tabelul 3, pentru verificările la temperatura ambiantă.

Tabelul 3

COMPORTAREA OȚELULUI $T_{10}Cr_{17}$ LA AGENȚI CHIMICI, LA TEMPERATURĂ AMBIANTĂ

Nr. crt.	Mediu chimic	Concentrație, %	Timp, h	Oțel turnat W 4027		Oțel turnat W 4059	
				V_k, mm/an	rezistență	V_k, mm/an	rezistență
0	1	2	3	4	5	6	7
1	H_2SO_4	75	1	0,043	R cls. 4	0,062	R cls. 5
			3	0,040	R cls. 4	0,060	R cls. 5
			6	0,040	R cls. 4	0,040	R cls. 4
			12	0,040	R cls. 4	0,035	R cls. 4
2	H_2SO_4	94	1	0,036	R cls. 4	0,035	R cls. 4
			3	0,020	R cls. 4	0,019	R cls. 4
			6	0,014	R cls. 4	0,014	R cls. 4
			12	0,010	R cls. 4	0,010	R cls. 4
3	HNO_3	1	1	0,19	RM cls. 6	0,13	RM cls. 6
			3	0,12	RM cls. 6	0,070	R cls. 5
			6	0,06	R cls. 5	0,034	R cls. 4
			12	0,035	R cls. 5	0,017	R cls. 4
4	HNO_3	5	1	0,060	R cls. 5	0,014	R cls. 4
			3	0,020	R cls. 4	0,0056	FR cls. 3
			6	0,011	R cls. 4	0,0025	FR cls. 2
			12	0,0055	FR cls. 3	0,0013	FR cls. 2
5	HNO_3	10	1	0,017	R cls. 4	0,0059	FR cls. 3
			3	0,0063	FR cls. 3	0,0020	FR cls. 2
			6	0,0033	FR cls. 2	0,0014	FR cls. 2
			12	0,0017	FR cls. 2	< 0,001	PR cls. 1
6	HNO_3	25	1	0,0014	FR cls. 2	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
7	HNO_3	40	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
8	HNO_3	67	1	0,0012	FR cls. 2	0,0010	FR cls. 2
			3	0,0015	FR cls. 2	0,0012	FR cls. 2
			6	0,0015	FR cls. 2	0,0011	FR cls. 2
			12	0,0015	FR cls. 2	0,0011	FR cls. 2
9	H_3PO_4	1	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
10	H_3PO_4	10	1	0,036	R cls. 4	0,011	R cls. 4
			3	0,041	R cls. 4	0,0070	FR cls. 3
			6	0,039	R cls. 4	0,0070	FR cls. 3
			12	0,027	R cls. 4	0,0070	FR cls. 3
11	CH_3COOH	10	1	0,20	RM cls. 6	0,12	RM cls. 6
			3	0,14	RM cls. 6	0,10	R cls. 5
			6	0,10	R cls. 5	0,10	R cls. 5
			12	0,082	R cls. 5	0,080	R cls. 5
12	CH_3COOH	50	1	0,18	RM cls. 6	0,12	RM cls. 6
			3	0,14	RM cls. 6	0,15	RM cls. 6
			6	0,078	R cls. 5	0,077	R cls. 5
			12	0,040	R cls. 4	0,038	R cls. 5
13	CH_3COOH	96	1	0,006	FR cls. 3	0,001	FR cls. 2
			3	0,005	FR cls. 3	0,0029	FR cls. 2
			6	0,0043	FR cls. 2	0,0045	FR cls. 2
			12	0,0039	FR cls. 2	0,0036	FR cls. 2
14	HCl	0,2	1	0,15	RM cls. 6	0,040	R cls. 4
			3	0,058	R cls. 5	0,015	R cls. 4

continuare tabelul 3

0	1	2	3	4	5	6	7
			6	0,034	R cls. 4	0,086	FR cls. 3
			12	0,019	R cls. 4	0,0042	FR cls. 2
15	NaCl	5	1	0,012	R cls. 4	0,0075	FR cls. 3
			3	0,009	FR cls. 3	0,0060	FR cls. 3
			6	0,0068	FR cls. 3	0,0030	FR cls. 2
			12	0,0062	FR cls. 3	0,0030	FR cls. 2
16	NH_4Cl	25	1	0,0059	FR cls. 3	0,0030	FR cls. 2
			3	0,0050	FR cls. 3	0,0013	FR cls. 2
			6	0,0050	FR cls. 3	0,0011	FR cls. 2
			12	0,0050	FR cls. 3	0,0011	FR cls. 2
17	Acetonă	p.a.	1	< 0,001	FR cls. 1	< 0,001	FR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
18	C_2H_5OH	abs.	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
19	Benzină	Co90	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
20	NH_4NO_3	65	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
21	KNO_3	25	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
22	K_2CO_3	50	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
23	Na_2CO_3	20	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
24	$KMnO_4$	10	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
25	KOH	20	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
26	$Ca(OH)_2$	25	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
27	$Pb(CH_3COO)_2$	40	1	0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
28	NH_4OH	25	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1

continuare tabelul 3

0	1	2	3	4	5	6	7
29	CrO_3	10	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	0,0014	FR cls. 2	< 0,001	PR cls. 1
			6	0,0027	FR cls. 2	< 0,001	PR cls. 1
			12	0,01	FR cls. 2	0,0029	FR cls. 2
30	NH_4HCO_3	18	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
31	$BaCl_2$	26	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
32	$FeSO_4$	21	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
33	$(NH_2)_2CO$	50	1	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			3	< 0,0012	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			6	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1
			12	< 0,001	PR cls. 1	< 0,001	PR cls. 1

LEGENDA : conform STAS 9684-1982

1. PR	— perfect rezistent	< 0,001	mm/an clasa 1
2. FR	— foarte rezistent	0,001—0,005	mm/an clasa 2
		0,005—0,01	mm/an clasa 3
3. R	— rezistent	0,01—0,05	mm/an clasa 4
		0,05—0,1	mm/an clasa 5
4. RM	— rezistență medie*	0,10—0,5	mm/an clasa 6
		0.5—1	mm/an clasa 7
5. NR	— nerezistent	1—5	mm/an clasa 8
		5—10	mm/an clasa 9

* Materialul poate fi utilizat de la caz la caz.

Pentru mediile chimice în care modificările caracteristicilor fizice, respectiv, V_k sînt sesizabile, acestea au fost reprezentate și grafic în diagrame (fig. 1—8).

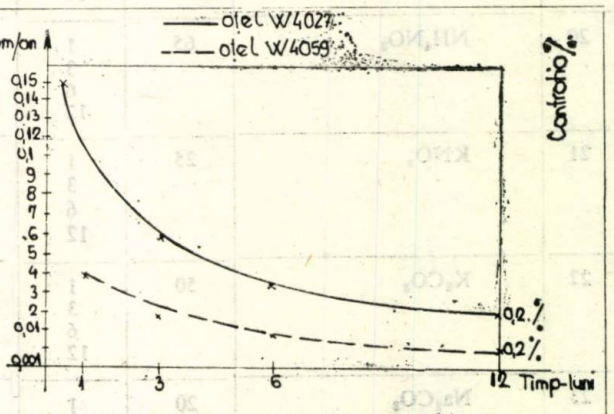


Fig. 2. HCl la temperatura ambiantă.

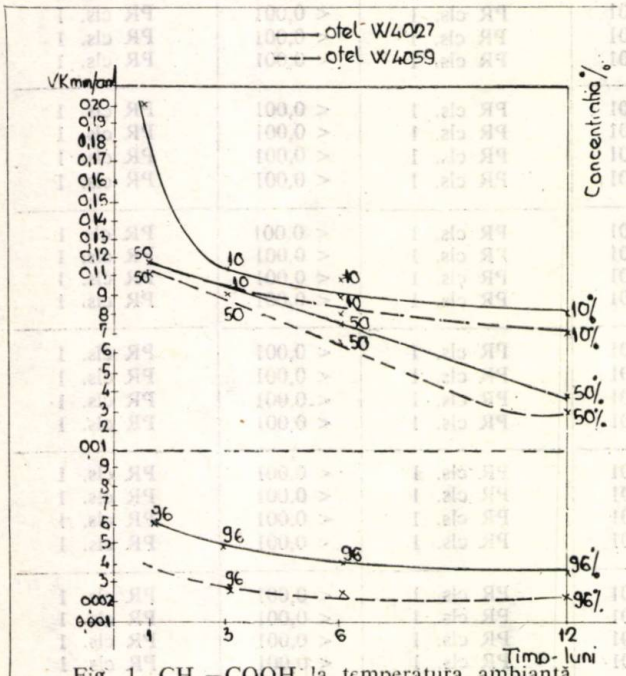


Fig. 1. CH_3-COOH la temperatura ambiantă.

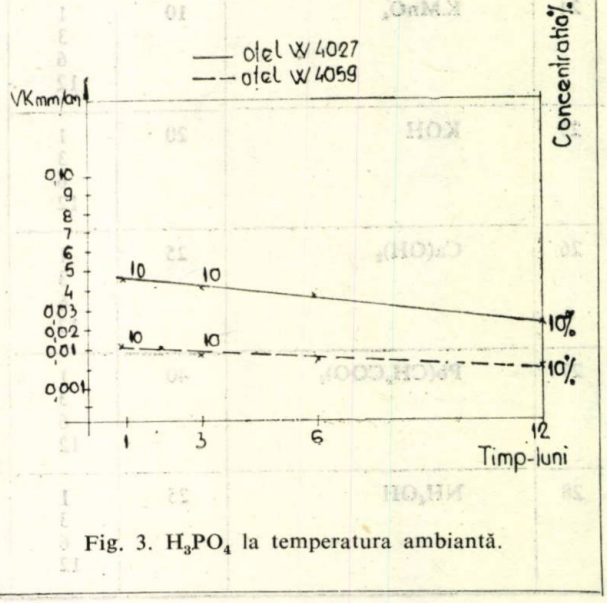


Fig. 3. H_3PO_4 la temperatura ambiantă.

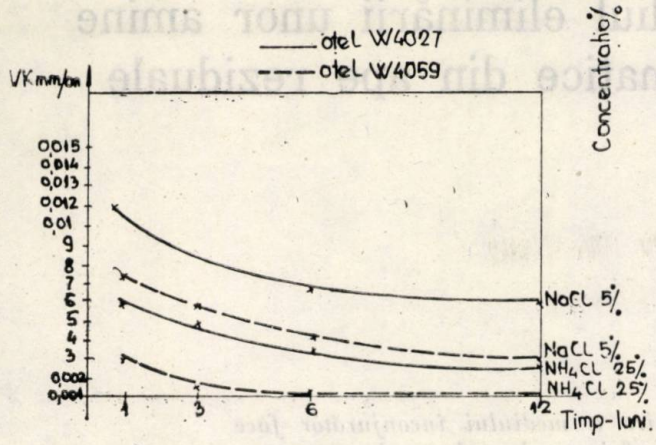


Fig. 4. NH_4Cl, NaCl la temperatura ambiantă.

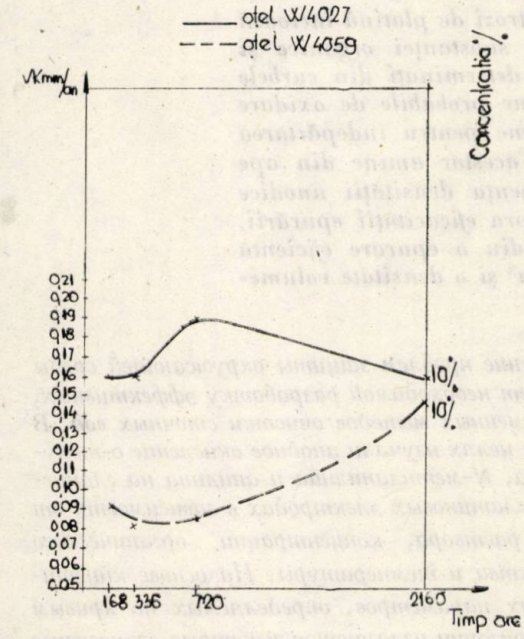


Fig. 5. H_3PO_4 la temperatura de fierbere.

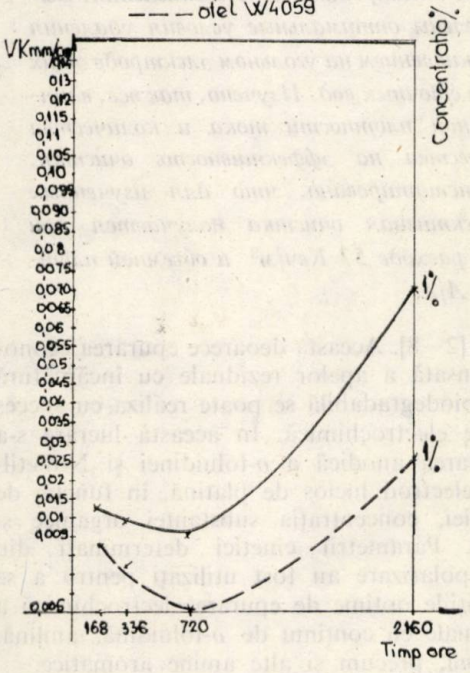


Fig. 6. H_3PO_4 la temperatura de fierbere.

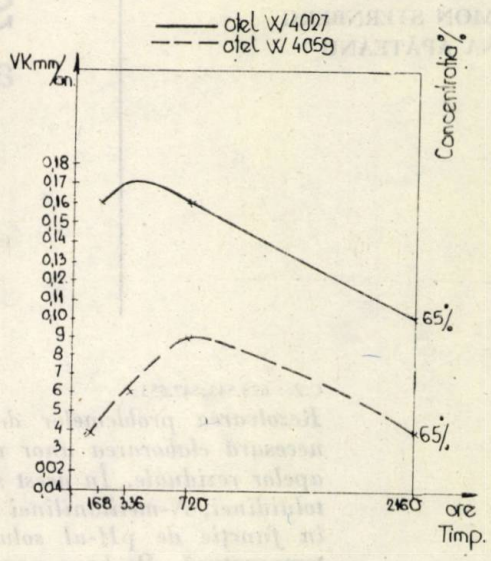


Fig. 7. NH_4NO_3 la temperatura de fierbere.

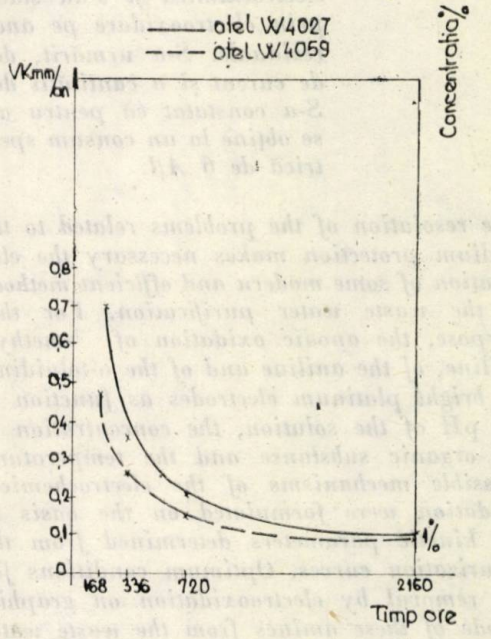


Fig. 8. HNO_3 la temperatura de fierbere.

Concluzii

Din rezultatele obținute, se poate constata comparativ că cele două variante de oțel feritic cu crom turnat au o comportare la coroziune asemănătoare cu oțelurile laminate marca W 4016 și oțelul inoxidabil marca W 4541.

Varianta de oțel crom turnat W 4059 cu conținut de nichel 1,43% are o comportare ușor îmbunătățită față de varianta W 4027 cu 0,21% nichel.

Bibliografie

1. HAGHIMAȘ, G., FIROIU, C. și RADOVICI, O., „Coroziunea și protecția suprafețelor", Ed. Tehnică, București, 1963.
2. RITTER, F., Korrosionstabellen mettallischer Wrrkstoffe, Viena, 1958.
3. * * * STAS 9684-82, Metode de încercare și aplicare a rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor.
4. * * * STAS 10718-76, Oțel inoxidabil turnat în piese.
5. COLOMBIÉR, Oțeluri inoxidabile, Centrul de Documentare și Publicații Tehnice ale Industriei Metalurgice, București, 1970.
6. RABALD, E., Ghid de coroziune, Londra, 1968.

Intrat în redacție: 16.XI.1984

VIOREL BRÂNZOI
SOLOMON STERNBERG
LILIANA APĂTEANU

Studiul eliminării unor amine aromatice din ape reziduale

C.Z.: 628.543:547.553

Rezolvarea problemelor de ocrotire a mediului înconjurător face necesară elaborarea unor metode eficiente și moderne de epurare a apelor reziduale. În acest scop, s-a studiat oxidarea anodică a ortotoluidinei, N-metilanilinei și anilinei pe electrozi de platină lucioasă în funcție de pH-ul soluției, concentrația substanței organice și temperatură. Pe baza parametrilor cinetici determinați din curbele de polarizare s-au prezentat unele mecanisme probabile de oxidare electrochimică și s-au stabilit condiții optime pentru îndepărtarea prin electrooxidare pe anod de cărbune a acestor amine din ape reziduale. S-a urmărit, de asemenea, influența densității anodice de curent și a cantității de electricitate asupra eficacității epurării. S-a constatat că pentru apele luate în studiu o epurare eficientă se obține la un consum specific de 57 kWh/m³ și o densitate volumetrică de 6 A/l.

The resolution of the problems related to the medium protection makes necessary the elaboration of some modern and efficient methods of the waste water purification. For this purpose, the anodic oxidation of N-methylaniline, of the aniline and of the o-toluidine, on bright platinum electrodes as function of the pH of the solution, the concentration of the organic substance and the temperature. Possible mechanisms of the electrochemical oxidation were formulated on the basis of the kinetic parameters determined from the polarization curves. Optimum conditions for the removal by electrooxidation on graphite anode of these amines from the waste water were established. The influence of the anodic current density and of the electricity amount on the purification efficiency was also determined. The conclusion was that for the water under study an efficient purification is obtained at a specific energy consumption of 57 kWh/m³ and a volumetric density of 6 A/l.

Решение проблем защиты окружающей среды делает необходимой разработку эффективных, современных методов очистки сточных вод. В этих целях изучали анодное окисление о-толуидина, N-метиланилина и анилина на гланцевых платиновых электродах в зависимости от pH раствора, концентрации органического вещества и температуры. На основе кинетических параметров, определяемых по кривым поляризации излагаются некотрые возможные механизмы электрохимического окисления. Были определены оптимальные условия удаления электроокислением на угольном электроде этих аминов из сточных вод. Изучено, также, влияние анодной плотности тока и количества электричества на эффективность очистки. Было констатировано, что для изученных вод эффективная очистка получается при удельном расходе 57 Квч/м³ и объемной плотности 6 А/л.

Ocrotirea mediului înconjurător necesită elaborarea unor metode moderne și eficiente de epurare a apelor reziduale, în special în cazurile în care tehnologiile considerate clasice nu-și găsesc aplicare. Astfel, metodele electrochimice de epurare au căpătat o arie largă de aplicare datorită eficacității lor, în special, în cazul impurificatorilor chimici cu nocivitate ridicată [2—8]. Aceasta deoarece epurarea economică și avansată a apelor reziduale cu încărcătură organică nebiodegradabilă se poate realiza cu succes prin oxidare electrochimică. În această lucrare s-a studiat oxidarea anodică a *o*-toluidinei și N-metilanilinei pe electrod lucios de platină, în funcție de *p*H-ul soluției, concentrația substanței organice și temperatură. Parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare au fost utilizați pentru a se stabili condițiile optime de epurare electrochimică a apelor reziduale cu conținut de *o*-toluidină, anilină, N-metilanilină, precum și alte amine aromatice.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI și prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Ing. LILIANA APĂTEANU, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

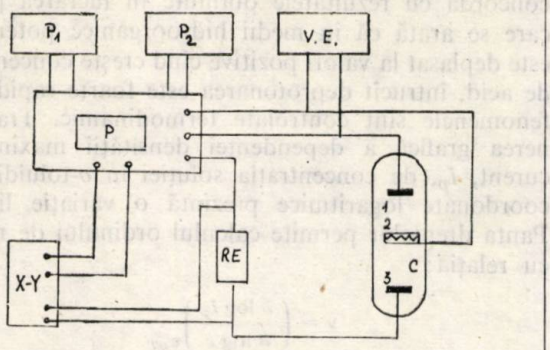


Fig. 1. Schema instalației electrice folosite pentru trasarea curbelor de polarizare:
P_1, P_2 — potențiometre; P — potențiostat; X—Y — înregistrator; V.E — voltmetru electronic; RE — rezistență-etalon; C — celulă electrochimică; *1* — electrod de lucru; *2* — electrod de referință; *3* — electrod auxiliar.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost realizate prin metoda potențiodinamică. Montajul electric folosit este reprezentat în figura 1. Potențialul electrodului de lucru a fost variat liniar cu o viteză de 600 mV/min și s-au înregistrat curbele curent—potențial cu ajutorul unui înregistrator X—Y. Celula electrolitică folosită este construită din sticlă și are spațiul anodic și catodic separate prin frită poroasă (fig. 2). Pe partea exterioară a celulei se găsește o manta prin care circulă un agent termic, realizîndu-se astfel termostatarea sistemului.

Electrozii folosiți sînt din platină: catodul de forma unei plăcuțe, iar anodul — un fir cu suprafața egală cu 1 cm². Suprafața electrodului (mărimea și gradul ei de curățenie) influențează mult procesul de electrod. Ca urmare, înaintea fiecărei determinări, electrozii au fost supuși unui dublu tratament — chimic și electrochimic și anume: electrozii au fost mai întîi spălați cu apă distilată, apoi într-un amestec de H_2SO_4 conc. și HNO_3 conc. 1/1, clătiți cu apă distilată și uscați perfect. Tratamentul electrochimic s-a efectuat direct în celulă, prin menținerea electrodului de lucru 2 min la potențialul de 500 mV și apoi 30 s, la 250 mV. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul saturat de calomel (ECS), față de care sînt raportate potențialele în lucrare. Soluțiile de studiu au fost preparate din reactivi chimic puri și apă bidistilată. Înaintea trasării curbelor, soluțiile au fost supuse dezaerării prin barbotare cu argon purificat timp de o oră. Fiecare determinare presupune minimum cîte o voltamogramă pentru fond și una pentru substanța studiată. În realitate, s-au efectuat cîte două sau trei voltamograme pentru o aceeași determinare, urmărindu-se verificarea unei condiții esențiale: reproductibilitatea curbelor. De asemenea, pentru o aceeași probă, s-au efectuat 2—4 baleieri ale potențialului în domeniul valorilor pozitive, pentru a se putea urmări evoluția maximelor de curent la reînnoirea ciclurilor de potențial. La studiul oxidării anodice a *o*-toluidinei, s-au utilizat, ca electrolit de fond, clorura de sodiu, acidul clorhidric sau amestecuri HCl + NaCl (în care concentrația $[Cl^-]$ = ct. = 1 M). Pentru N-metilanilină s-au utilizat ca fond sulfatul de sodiu, acidul sulfuric sau amestecuri $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ (în care concentrația $[SO_4^{2-}]$ = ct. = 1M).

Rezultate și discuții

În figura 3 sînt prezentate curbele curent—potențial pentru electrolitul de fond (HCl 0,5 M + + NaCl 0,5 M) și, respectiv, pentru electrolitul-suport, plus 10^{-1} M *o*-toluidină. Comparînd voltamogramele soluției ce conține *o*-toluidină cu voltamograma fondului, se constată apariția a două maxime de oxidare, în plus față de fond, pe curba anodică crescătoare. Aceasta pune în evidență oxidarea în două trepte a substanței organice. Adaosul *o*-toluidinei la electrolitul de fond modifică și alura curbei anodice descrescătoare. Se constată apariția unui maxim de reducere suplimentar și destul de larg față de curba fondului, maxim ce corespunde reducerii produșilor de oxidare obținuți la baleierea anodică crescătoare. Studiul variației oxidării anodice a *o*-toluidinei cu concentrația s-a efectuat într-un amestec de HCl 0,5 M + NaCl 0,5 M, la care s-a adăugat *o*-toluidină în următoarele concentrații: 10^{-1}, $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} și $5 \cdot 10^{-3}$ M. Toate voltamogramele obținute prezintă cîte două maxime, al doilea mai puțin intens decît primul. Valorile potențialelor și densităților de curent ale maximelor sînt date în tabelul 1. Din tabel se poate constata o creștere a vitezei de oxidare a *o*-toluidinei cu creșterea concentrației, acest lucru punîndu-se în evidență prin creșterea densității de curent și, în special, a densității curentului de maxim. Forma curbelor de polarizare nu este influențată de variația concentrației aminei,

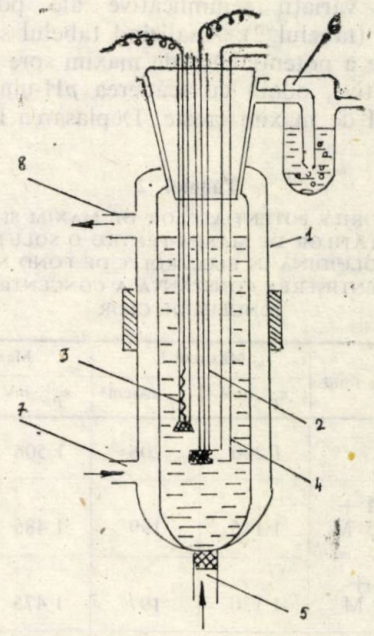


Fig. 2. Celula electrochimică:
1 — corpul celulei; *2* — electrod de lucru; *3* — electrod auxiliar; *4* — capilară Haber-Luggin; *5* — dispozitiv de barbotare a argonului; *6* — închidere hidraulică; *7* — introducere agent termic; *8* — evacuare agent termic.

Tabelul 1

VALORILE POTENȚIALELOR (ε_p) ȘI ALE DENSITĂȚILOR MAXIMELOR DE CURENT (i_p) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA *o*-TOLUIDINEI

Concentrația *o*-toluidinei în HCl 0,5 M + NaCl 0,5 M	Maximul I		Maximul II	
	ε_p, mV	i_p, μA/cm²	ε_p, mV	i_p, μA/cm²
10^{-1} M	1 150	187,5	1 450	130
	1 150	210	1 500	123
	1 150	195	1 450	125
$5 \cdot 10^{-2}$ M	1 030	140	1 425	78
	1 100	136	1 450	60
	1 100	142	1 450	50
10^{-2} M	1 050	84	1 450	29
	1 030	85	1 450	30
	1 050	87	1 500	29
$5 \cdot 10^{-3}$ M	1 100	54	1 425	14
	1 030	52	1 450	15,2
	1 050	48	1 450	15,6

domeniile de potențial, respectiv $\varepsilon_{p1} \simeq 1\,100$ mV și $\varepsilon_{p2} \simeq 1\,450$ mV, în care apar densitățile maxime de curent nu sînt influențate de concentrația *o*-toluidinei.

În continuare, s-a studiat dependența vitezei de oxidare de concentrația ionilor de hidrogen. În acest scop s-au folosit amestecuri de NaCl + HCl, cu menținerea constantă a concentrației ionului de clor. Determinările s-au efectuat la concentrație constantă a aminei. Rezultatele au fost conforme datelor din literatură [9]; astfel, în medii puternic acide, variația concentrației ionilor de hidrogen influențează mai ales valorile potențialelor de oxidare anodică. Pentru *o*-toluidină [H^+] a fost variată între limite destul de restrînse ($1\text{ M} - 10^{-1}$ M) și, ca urmare, nu s-au înregistrat variații semnificative ale potențialelor maximelor (tabelul 2). Analizînd tabelul se constată o deplasare a potențialelor de maxim spre valori mai electropozitive, odată cu scăderea *p*H-ului, în timp ce curentul de maxim crește. Deplasarea lui ε_p spre valori mai pozitive, odată cu scăderea *p*H-ului, concordă cu rezultatele obținute în lucrarea [9], în care se arată că în medii hidroorganice potențialul este deplasat la valori pozitive cînd crește concentrația de acid, întrucît deprotonarea este foarte rapidă, iar fenomenele sînt controlate termodinamic. Transpunerea grafică a dependenței densității maxime de curent, i_p, de concentrația soluției în *o*-toluidină în coordonate logaritmice prezintă o variație liniară. Panta dreptelor permite calculul ordinului de reacție cu relația:

$$\nu = \left(\frac{\partial \log i_p}{\partial \log c}\right)_{\varepsilon_p T}$$

unde: ε_p este potențialul de maxim, iar T — temperatura de lucru — în cazul de față 25°C.

Pentru primul maxim ordinul de reacție are valoarea 0,35, iar pentru cel de-al doilea, de 0,63. Valoarea fiind subunitară, conduce la ideea unui mecanism radicalic. Reprezentarea grafică a dependenței $\lg i = f(\varepsilon)$ pentru porțiunile ascendente ale maximelor de curent a condus la obținerea unor curbe cu porțiuni Tafel foarte restrînse. Calculînd pantele acestor drepte $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \log i}\right)_{c=ct}$ se obțin valori destul de mari. Acestea evidențiază faptul că adsorbția pe electrod este foarte puternică, încetinind procesul oxidării. Observația este, însă, foarte utilă, ea stînd la baza întrebuințării aminelor aromatice ca agenți inhibitori ai coroziunii metalelor. Adsorbția puternică este vizibilă în timpul oxidării, produsul format, verde — albastru închis, depunîndu-se pe electrod și neputînd fi îndepărtat decît prin tratamente speciale. S-a observat, de asemenea, că precipitatul de culoare închisă format pe electrod este deosebit de stabil la acțiunea temperaturii și a agenților chimici. Astfel, el este insolubil în apă, în soluții de acizi minerali și baze, în alcooli, cetone și alți solvenți organici. Aceste proprietăți ale produsului final al oxidării anodice a *o*-toluidinei constituie un mare avantaj în cadrul aplicării metodei la epurarea apelor reziduale, precipitatul putînd fi ușor îndepărtat din soluție. Ținînd seamă de aspectul și proprietățile produsului final al oxidării anodice a *o*-toluidinei, precum și de parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare, se poate spune că *o*-toluidina se oxidează printr-un mecanism de reacție similar cu cel al anilinei — mecanism prezentat într-o lucrare anterioară [10].

Tabelul 2

VALORILE POTENȚIALELOR DE MAXIM ȘI ALE DENSITĂȚILOR DE MAXIM PENTRU O SOLUȚIE DE 10^{-1} M *o*-TOLUIDINĂ ÎN ELECTROLIT DE FOND NaCl + HCl, CU MENȚINEREA CONSTANTĂ A CONCENTRAȚIEI IONULUI DE CLOR

Electrolitul de fond	Maximul I		Maximul II	
	ε_p, mV	i_p, μA/cm²	ε_p, mV	i_p, μA/cm²
1 M HCl	1 200	206	1 506	162
HCl 0,75 M + NaCl 0,25 M	1 145	199	1 485	145
HCl 0,5 M + NaCl 0,5 M	1 130	197	1 475	126
HCl 0,25 M + NaCl 0,75 M	1 125	189	1 431	130
HCl 0,1 M + NaCl 0,9 M	1 117	180	1 483	145

În acest caz, însă, intermediarii sînt substituiți cu grupe metil și aceștia sînt: 2',3-dimetil-4-aminodifenilamină și 3,3'-dimetilbenzidină. Studii comparative efectuate [15—16] au arătat că influența grupei metil este mai mică cînd grupa se află în poziția orto decît în para, dar mai mare decît pentru o grupă plasată în poziția meta.

În continuare, s-a studiat oxidarea anodică a N-metilanilinei folosind ca electrolit de fond acidul sulfuric, sulfatul de sodiu, precum și amestecuri de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$, cu menținerea constantă a concentrației ionului SO_4^{2-}. Dependența vitezei de oxidare de concentrația N-metilanilinei (MA) a fost studiată folosind ca electrolit de fond acidul sulfuric 1N și concentrații de N-metilanilină de $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2},

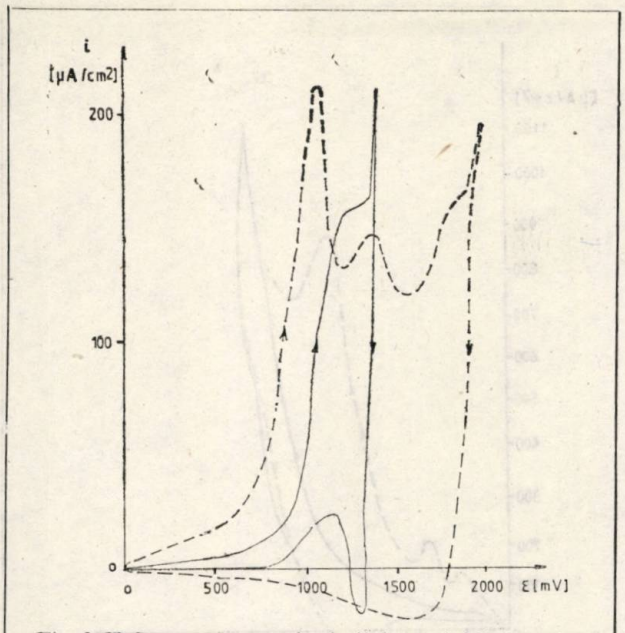


Fig. 3. Voltamograma unei soluții de *o*-toluidină 10^{-1}M ($CH_3-C_6H_4-NH_2$) într-un amestec de HCl 0,5 M + + NaCl 0,5 M:
(– – –)soluție electrolit de bază + *o*-toluidină; (——) soluție fond.

$5\cdot10^{-2}$, 10^{-1} și $5\cdot10^{-1}$ M. Pentru exemplificare, în figurile 4 și 5, se dau curbele de polarizare obținute în soluțiile de H_2SO_4 1 N + N-metilanilină 10^{-2} M și H_2SO_4 1 N + N-metilanilină $5\cdot10^{-2}$ M. Comparînd voltamograma soluției ce conține MA, față de voltamograma fondului, se constată apariția a trei maxime de oxidare, în plus față de fond, pe curba anodică crescătoare. Adaosul N-metilanilinei la electrolitul de fond modifică și alura curbei anodice descrescătoare. Se constată apariția a două maxime de reducere în plus față de curba fondului, care corespund reducerii produșilor de oxidare obținuți la baleierea anodică crescătoare. În tabelul 3 sînt date valorile densităților maximelor de curent corespunzătoare diferitelor concentrații de MA. Se constată creșterea vitezei de oxidare cu creșterea concentrației de MA, acest lucru punîndu-se în evidență prin creșterea densității de curent și, în special, a densității curentului de maxim (tabelul 3).

Tabelul 3

VALORILE DENSITĂȚILOR MAXIMELOR DE CURENT (i_p) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA N-METILANILINEI (MA)

Soluția	i_{p_1}, μA/cm²	i_{p_2}, μA/cm²	i_{p_3}, μA/cm²
H_2SO_4 1N + MA $5\cdot10^{-3}$M	20	75	280
H_2SO_4 1N + MA 10^{-2}M	35	100	870
H_2SO_4 1N + MA $5\cdot10^{-2}$M	120	200	1 800
H_2SO_4 1N + MA 10^{-1}M	200	300	5 000
H_2SO_4 1N + MA $5\cdot10^{-1}$M	275	402	6 250

Domeniile de potențial în care apar maximele de curent, respectiv potențialele de maxim (ε_{p_1} = = 350 mV, ε_{p_2} = 450 mV și ε_{p_3} = 1000 mV) nu sînt influențate de concentrația aminei. Se poate trage concluzia că, creșterea concentrației de MA conduce la creșterea vitezei de oxidare și nu modifică alura curbei.

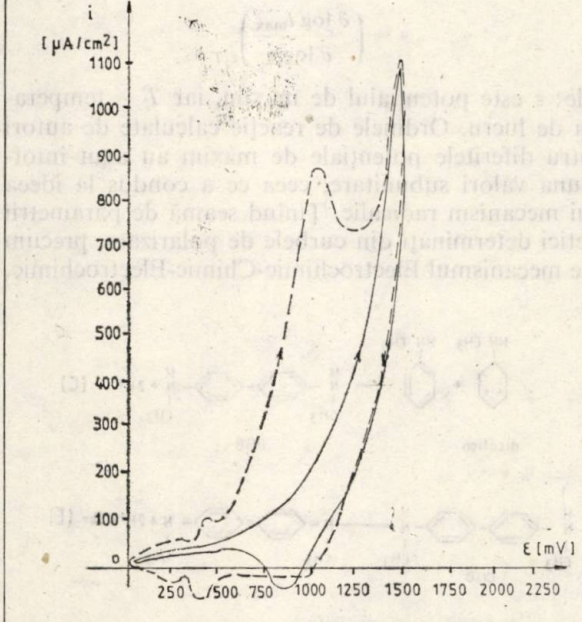


Fig. 4. Voltamograma unei soluții de N-metilanilină 10^{-2} M ($C_6H_5-NH-CH_3$) în H_2SO_4 1N:
(– – –) soluție electrolit de bază + N-metilanilină; (——) soluție fond.

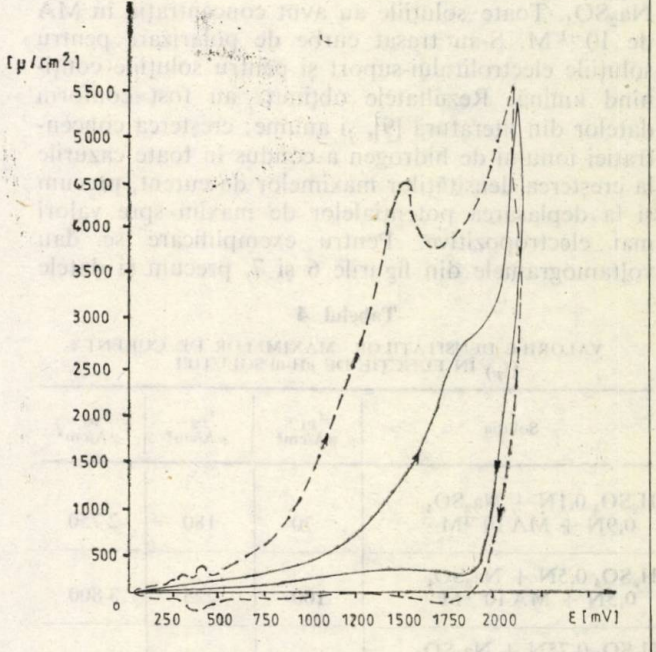


Fig. 5. Voltamograma unei soluții de N-metilanilină $5\cdot10^{-2}$ M în H_2SO_4 1 N:
(– – –) soluție electrolit de bază + N-metilanilină; (——) soluție fond.

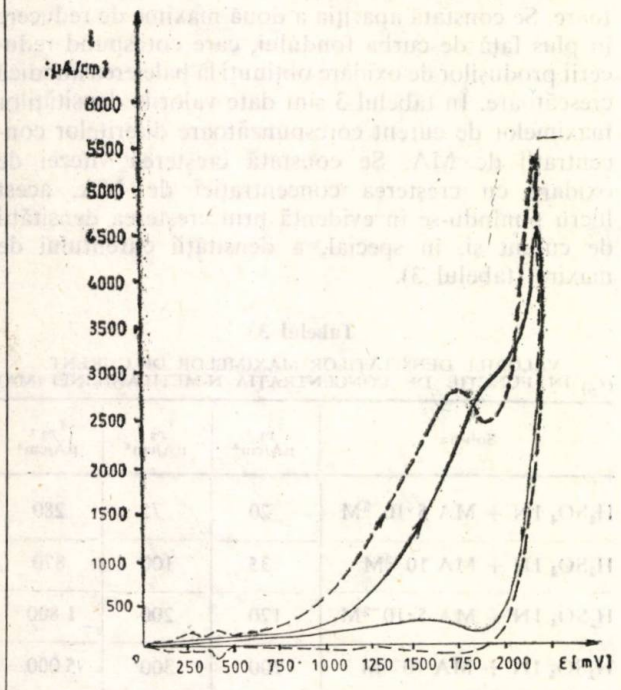


Fig. 6. Voltamograma unei soluții de N-metilanilină 10^{-1} M într-un amestec de H_2SO_4 0,1 N + Na_2SO_4 0,9 N: (- - -) soluție electrolit de bază + N-metilanilină; (——) soluție fond.

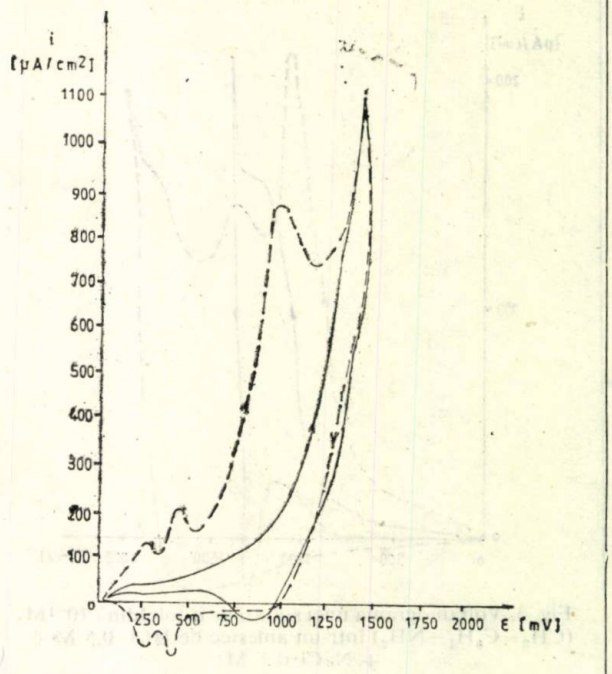


Fig. 7. Voltamograma soluției de H_2SO_4 0,75 N + + Na_2SO_4 0,25 N și N-metilanilină 10^{-1} M: (- - -) soluție fond + N-metilanilină; (——)soluție fond.

În continuare, s-a studiat dependența vitezei de oxidare de concentrația ionilor de hidrogen. În acest scop s-au folosit amestecuri de H_2SO_4 + + Na_2SO_4, cu menținerea constantă a concentrației ionului sulfat. S-au utilizat următoarele concentrații de H_2SO_4: 0,1, 0,5, 0,75 și 1 N. Concentrația ionului sulfat a fost menținută constantă la valoarea de 1 M prin adăugare de cantități corespunzătoare de Na_2SO_4. Toate soluțiile au avut concentrația în MA de 10^{-1} M. S-au trasat curbe de polarizare pentru soluțiile electrolitului-suport și pentru soluțiile conținînd amină. Rezultatele obținute au fost conform datelor din literatură [9], și anume: creșterea concentrației ionului de hidrogen a condus în toate cazurile la creșterea densităților maximelor de curent, precum și la deplasarea potențialelor de maxim spre valori mai electropozitive. Pentru exemplificare se dau voltamogramele din figurile 6 și 7, precum și datele din tabelul 4. Creșterea densității curentului de maxim la creșterea concentrației acidului sulfuric este explicabilă avîndu-se în vedere deplasarea potențialului de maxim spre valori mai pozitive. Transpunerea grafică a dependenței densității maxime de curent, i_{max}, de concentrația soluției în MA, în coordonate logaritmice, prezintă o variație liniară. Panta dreptelor permite calculul ordinului de reacție cu relația:

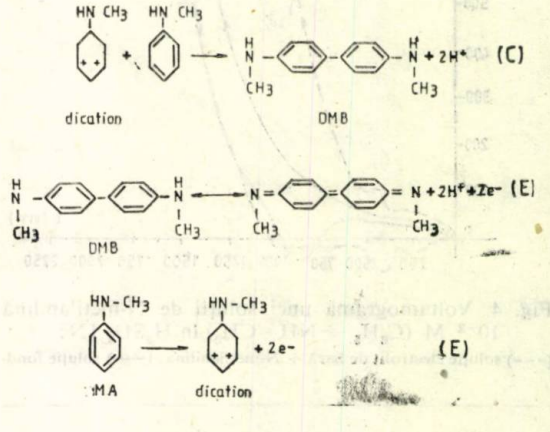
$$\nu = \left(\frac{\partial \log i_{max}}{\partial \log c} \right)_{\varepsilon, T}$$

unde: ε este potențialul de maxim, iar T — temperatura de lucru. Ordinele de reacție calculate de autori pentru diferitele potențiale de maxim au avut întotdeauna valori subunitare, ceea ce a condus la ideea unui mecanism radicalic. Ținînd seamă de parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare, precum și de mecanismul Electrochimic-Chimic-Electrochimic,

Tabelul 4

VALORILE DENSITĂȚILOR MAXIMELOR DE CURENT (i_p) ÎN FUNCȚIE DE *p*H-ul SOLUȚIEI

Soluția	i_{p_1}, μA/cm²	i_{p_2}, μA/cm²	i_{p_3}, μA/cm²
H_2SO_4 0,1N + Na_2SO_4 0,9N + MA 10^{-1}M	70	180	2 750
H_2SO_4 0,5N + Na_2SO_4 0,5N + MA 10^{-1}M	100	225	3 800
H_2SO_4 0,75N + Na_2SO_4 0,25N + MA 10^{-1}M	150	250	4 600
H_2SO_4 1N	200	300	5 000



care a dat rezultate bune în cazul oxidării electrochimice a aminelor aromatice [1—12], se consideră că oxidarea anodică a *N*-metilanilinei ar avea loc după următorul mecanism: — reacție de oxidare cu cedarea unui electron și formarea unui cation radical: urmează cuplarea dicationului cu o moleculă de MA, ducînd la obținerea N,N'-dimetilbenzidinei (DMB); oxidarea electrochimică (E) a DMB cu cedarea a 2 electroni și formarea chinondiiminei (DMB O_x).

Studiile redate au avut doar un scop pur calitativ. Ele au fost efectuate pentru a se putea aprecia domeniul de potențiale la care să se lucreze pentru purificarea apelor reziduale ce conțin aceste amine aromatice. Purificarea electrochimică a apelor studiate s-a realizat într-o celulă de electroliză cu anod de grafit. Acest electrod a fost fixat în centrul celulei, în jurul său fiind amplasat catodul, care are o formă cilindrică și este confecționat din sită de oțel inoxidabil. În timpul procesului de electroliză, s-a produs spumare abundentă la suprafața electrolitului, ceea ce a făcut ca volumul celulei să fie cu cel puțin 30% mai mare decît volumul de apă supusă purificării. După terminarea electrolizei s-a efectuat filtrarea apei, pentru separarea precipitatului format la anod și a particulelor de grafit desprinse de pe electrod. Atît filtratul, cît și precipitatul au fost supuse analizei chimice. Experiențele au fost conduse la densități anodice de curent cuprinse între 2,5 și 10 A/dm² și timpi de electroliză de 0,5—6 h. În timpul electrolizei s-a menținut intensitatea constantă și s-a notat tensiunea din 15 în 15 min.

Procesul de electroliză a decurs cu degajare de căldură, temperatura finală crescînd uneori pînă la peste 50°C. S-a urmărit, de asemenea, influența densității anodice de curent și a cantității de electricitate asupra eficacității epurării. Rezultatele experimentale obținute au arătat că eficacitatea maximă ($E = 95\%$) se obține la o densitate de curent de 10 A/dm² și la un consum de electricitate de 3 Ah. Pentru aceste condiții de electroliză au fost efectuate experiențe la două densități volumetrice de curent ($D_v = 6$ și 15 A/l). S-a constatat că o densitate volumetrică mărită poate aduce cu sine o epurare avansată, însă, în același timp, consumul specific de energie se mărește foarte mult. La consumuri specifice medii (sub 60 kWh/m³), pare mai avantajoasă epurarea la densitatea volumetrică de 6 A/l. Astfel, la această densitate volumetrică, epurarea cu eficacitate de 89% se poate realiza cu un consum specific de energie de 54 kWh/m³; în schimb, la creșterea densității volumetrice ($D_v = 15$ A/l), consumul specific crește de aproape 1,5 ori ($W_{sp} = 70{,}5$ kWh/m³), pentru o creștere a eficacității de numai 3% ($E = 92\%$). De asemenea, o creștere a consumului specific de energie de aproape 2 ori ($W_{sp} = 105$ kWh/m³) corespunde la o mărire a eficacității de numai 6% ($E = 95\%$).

Din cele relatate se poate conchide că o epurare avantajoasă se poate realiza numai dacă consumul specific de energie este acceptabil.

Pentru apa luată în studiu sînt mai avantajoase următoarele condiții de epurare prin oxidare electrochimică pe anozi de grafit: D_a (densitatea anodică de curent) egală cu 10 A/cm²; $D_v = 6$ A/l; $W_{sp} = 47$ kWh/m³.

În aceste condiții, eficacitatea a fost de 89%, iar indicatorul global al încărcăturii cu substanțe organice CCOCr a fost redus cu peste 67%.

Concluzii

— S-au determinat parametrii cinetici de oxidare electrochimică ai *o*-toluidinei și N-metilanilinei pe baza trasării curbelor potențiodinamice $i - E$ în soluții de NaCl, HCl, NaCl + HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4 și $H_2SO_4 + Na_2SO_4$, în funcție de concentrația substanței organice și de aciditatea soluției.

— Pe baza parametrilor cinetici determinați din curbele de polarizare, precum și a datelor din literatură, s-a prezentat mecanismul probabil de oxidare anodică a N-metilanilinei și *o*-toluidinei.

— S-au stabilit condițiile optime de eliminare a acestor amine aromatice din apele reziduale studiate prin oxidare anodică pe anozi de grafit.

Bibliografie

1. KUHN, A. T. și ANSELM, T. J., Appl. Chem. Biotehnol., **21**, nr. 2, 1971, p. 29.
2. SAFIULLIN, N. S. și PUCIKOV, A. J., Brevet U.R.S.S., nr. 467038, 1975.
3. SIFRIN, S. M., ȘVETANOVA, E. S. și KRASNOBORODIKO, I. G., Brevet U.R.S.S., nr. 460247, 1975.
4. WURM, H. J., Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 10, 1976, p. 840.
5. ANDERSON, H. T., Brevet S.U.A., nr. 3673065, (C.A. 105426 m, 77, 1972).
6. KUHN, A. T., Chem. Ind., **8**, 1971, p. 946.
7. SIGERMAN, H., Chem.-Technol., **11**, 1971, p. 672.
8. BACON, J. și ADAMS, R., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 696.
9. BAIZER, M. M., „Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, Inc. New York, 1973.
10. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S., BADEA, T. și NICOLA, M., Rev. Chim. (București), **33**, nr. 4, 1982, p. 333.
11. ADAMS, R. N., „Electrochemistry at Solid Electrodes", Marcel Dekker Inc., New York, 1969, p. 337.
12. MOHILNER, D., ADAMS, R. N. și ARGESINGER, J., J. J. Am. Chem. Soc., **34**, 1962, p. 3 618.

Intrat în redacție: 18.I.1985

scurte comunicări

TEODOR PALADE şi MARIA NUŢIU

Utilizarea calculatorului electronic în analiza structurală. II. Structura cianuratului de nichel pentahidrat

Continuînd cercetările privind elucidarea unor structuri cristaline pe baza spectrului de difracţie în RX, s-a luat în considerare combinaţia complexă de nichel (II) a acidului cianuric. Sinteza compusului, pornind de la acidul cianuric ($C_3H_3N_3O_3$), hidroxid de potasiu şi sulfat de nichel ($NiSO_4$) este descrisă în [1], alături de analiza termogravimetrică, ce a evidenţiat prezenţa şi modul de eliminare a celor cinci molecule de apă de hidratare. Sarea complexă se prezintă sub forma unei pulberi cristaline, de culoare verde deschisă. Lucrarea de faţă are drept scop analiza cristalografică a acestui compus, a cărui structură reticulară nu este descrisă pînă în prezent în literatura de specialitate.

Modul de lucru şi rezultate

În vederea stabilirii geometriei structurii reticulare a cristalelor de $K_2[Ni(C_3H_2N_3O_3)_4]\cdot 5H_2O$, s-a recurs la analiza în RX prin metoda pulberilor după Bragg-Bretano. Spectrele de difracţie au fost înregistrate pe un difractometru de tip DRON 2.0, folosindu-se radiaţia FeKα(λ = 1,93 Å, tensiunea anodică: 35 kV, curent anodic: 12 mA), monocromatizată cu un filtru de MnO_2. Viteza de deplasare a goniometrului a fost de 0,25°/min, iar viteza liniară a hîrtiei de 600 mm/h.

Pentru reducerea la minimum a erorilor la citirea unghiurilor de difracţie θ_i s-a folosit clorură de sodiu ca substanţă etalon, în vederea corectării valorilor θ_i măsurate. Spectrul de difracţie a probei cu adaos de NaCl s-a înregistrat de mai multe ori. Pe baza acestor înregistrări, s-au ridicat curbele $\Delta\theta = f(\theta_i)$ pentru NaCl şi apoi s-au aplicat corecţiile corespunzătoare valorilor θ_i ale substanţei studiate.

Pe baza unghiurilor θ_i astfel corectate, s-au calculat cu precizie bună valorile $Q = 1/d^2$. În tabelul 1 sînt prezentate valorile numerice ale datelor difractometrice înregistrate şi corectate.

Valorile numerice Q_i au fost introduse pe calculatorul FELIX C-512 de mare viteză folosindu-se un program în limbaj FORTRAN, elaborat pe baza metodei de indexare a lui ITO [2].

Precizia impusă valorilor lui Q_i a fost de $7\cdot 10^{-4}$, fiind corelată cu exactitatea înregistrărilor primare. Indexarea liniilor spectrului de difracţie a condus la următorii parametri fundamentali ai structurii $K_2Ni(C_3H_2N_3O_3)_4\cdot 5H_2O$: $a_0 = 21{,}335$ Å; $b_0 = 13{,}861$ Å; $c_0 = 8{,}938$ Å; $\beta = 35{,}04°$.

Fiz. TEODOR PALADE, şi dr. chim. MARIA NUŢIU, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

DATELE DIFRACTOMETRICE ÎNREGISTRATE ŞI CORECTATE PENTRU $K_2Ni(C_3H_2N_3O_3)\cdot 5H_2O$

$\theta_{măsurat}$	Δθ	$\theta_{corectat}$	d, Å	$1/d^2$
5,039	—0,004	5,035	8,784	0,01296
5,559	—0,002	5,557	7,961	01578
7,067	—0,003	7,070	6,263	02549
8,417	—0,002	8,415	5,268	03604
9,061	0,004	9,065	4,893	04177
11,184	0,001	11,185	3,974	06332
12,888	0,000	12,888	3,456	08371
13,253	—0,003	13,250	3,363	08840
14,092	—0,002	14,090	3,167	09973
14,271	+0,001	14,272	3,127	10226
14,672	+0,003	14,675	3,043	10300
15,308	0,000	15,308	2,920	11728
16,610	—0,005	16,605	2,698	13742
16,928	—0,003	16,925	2,648	14261
17,568	+0,002	17,570	2,554	15334
18,286	—0,001	18,285	2,457	16564
19,077	+0,003	19,080	2,358	17981
19,790	0,000	19,790	2,277	19289
20,325	—0,005	20,320	2,220	20292
20,578	+0,002	20,580	2,193	20792
21,562	—0,002	21,560	2,098	22723
22,817	+0,003	22,820	1,988	25311
26,299	+0,001	26,300	1,740	33033
28,821	—0,001	28,820	1,599	39103

Tabelul 2

INDICII MILLER ATRIBUIŢI LINIILOR DE DIFRACŢIE PRIN INTERMEDIUL CALCULATORULUI.

θ_c	$Q_{măsurat}$	$Q_{calculat}$	hkl	ε_r % × 10^{-4}
5,035	0,01296	0,01382	100	6,63
5,557	01578	01582	010	0,25
7,070	02549	02570	001,200	0,82
8,415	03604	03672	011,$\bar{1}$20	1,88
9,065	04177	04168	101	0,19
11,185	06332	06327	020	0,078
12,888	08371	08362	002,301	0,1
13,250	08840	08921	$\bar{1}$30,021	0,91
14,090	09973	09944	012	0,29
14,272	10226	10225	$\bar{1}\bar{2}\bar{3}$	0,009
14,675	10300	10800	112	4,85
15,308	11728	11693	$\bar{1}$02	0,29
16,605	13742	13720	$\bar{3}$41	0,16
16,925	14261	14236	030	0,014
17,570	15334	15426	$\bar{1}$03,332	0,59
18,285	16564	16616	022,12$\bar{2}$	0,45
19,080	17981	17981	221	0,00
19,790	19289	19289	$\bar{1}$40	0,00
20,320	20292	20291	$\bar{4}$53	0,005
20 580	20792	20837	$\bar{4}$30	0,01
21,560	22723	22723	243	0,00
22,820	25311	25321	040	0,04
26,300	33033	33031	033	0,06
28,820	39103	39103	503	0,00

Indicii Miller ai tuturor planelor reticulare sînt prezentaţi în tabelul 2.

Parcurgerea indicilor planelor reticulare nu a scos în evidenţă nici un fel de extincţii sistematice şi, ca atare, absenţa elementelor de simetrie reticulară şi tipul primitiv al reţelei. Prin urmare, s-a atribuit reţelei sîmetria meriedrică pentru sistemul monoclinic, corespunzător grupului spaţial P2.

Folosind petrol lampant ca lichid de imersie, s-a determinat densitatea picnometrică a compusului studiat. Valoarea medie a determinărilor este: $\rho_p = 0{,}784$ g/cm³.

Calculînd volumul celulei elementare din valorile constantelor de reţea ($V = 1519$Å) şi ţinînd seama de masa moleculară a complexului pentahidrat ($M = 738{,}9$), s-a calculat numărul de particule din interiorul celulei elementare:

$$z = \frac{V}{M \cdot 1{,}66} = 0{,}971 \approx 1$$

şi densitatea röntgenografică a corpului:

$$\rho_R = \frac{z \cdot M \cdot 1{,}66}{V} = 0{,}793 \text{ g/cm}^3$$

Concluzii

Pe baza unui program original s-a indexat spectrul de difracţie în RX a compusului $K_2Ni(C_3H_2N_3O_3)_4 \cdot 5H_2O$.

Compusul studiat are structură monoclinică, cu reţeaua simplu primitivă ($Z = 1$), grupul spaţial fiind P2.

Dimensiunile celulei elementare a reţelei sînt $a_0 = 21{,}355$Å; $b_0 = 13{,}861$Å); $c_0 = 8{,}938$Å şi $\beta = 35{,}04°$.

Bibliografie

1. OSTROGOVICH, M. şi NUŢIU, M., Bul. şt. şi teh. al I.P.T., seria Chimie, 36, nr. 2, fasc. 1, 1977, p. 334—337.
2. PALADE, T. şi MARUSCA, I. Seminar de matematică şi fizică al I.P.T., mai — 1983, p. 115—118.

Intrat în redacţie: 29. IX. 1984

BARBU LEIBOVICI, MAGDA PETROVANU, MIHAI LAZĂR şi BRAD SEGAL

Determinarea componenţilor flavonici din Gleditschia triacanthos

Flavonele exercită efecte complexe de protecţie a organismului, influenţînd elasticitatea capilarelor, inclusiv a celor cerebrale, şi exercitînd efecte cardiotonice. Quercetina, rutina şi alte flavone fortifică inima obosită şi hipodinamică, influenţează compoziţia sîngelui şi produc reducerea conţinutului de colesterol [1—4].

Rutina poate preveni apariţia tromboflebitelor, a hematoamelor şi edemelor. Bioflavonele participă, alături de enzime specifice, la sistemul de detoxifiere microzomal, activînd hidroxilarea, neutralizînd în felul acesta acţiunea nocivă a diferitelor xenobiotice. Ele exercită o acţiune pozitivă asupra ficatului, accelerează excreţia bilei şi exercită o influenţă diuretică cu efecte salutare în detoxifiere. Complexul de flavonoide exercită protecţie faţă de radiaţii, este bacteriostatic antiviral şi antiimflamator [5, 6].

Este de remarcat faptul că bioflavonele protejează acidul ascorbic de oxidare, aceste două vitamine exercitînd un rol sinergic, acţiunile fiziologice fiind mult mai bine exprimate cînd sînt folosite împreună. Prin administrare simultană, ele prezintă o puternică acţiune de stimulare a activităţii hialuronidazei, şi flavonele au o acţiune antitireotropică numai împreună cu acidul ascorbic. Vitamina C împreună cu catehinele intervine în scăderea nivelului colesterolului sanguin, iar participarea acidului ascorbic la sinteza colagenului este catalizată de acţiunea hesperidinei.

Gleditschia triacanthos este cultivată în zona de cîmpie şi dealuri, mai ales în regiunile de stepă, în plantaţii forestiere, în garduri vii, precum şi ca arbore ornamental. Datorită rezistenţei la secetă se foloseşte în perdele de protecţie atît în stepă cît şi în silvostepă. Fructul este o păstaie cu structura carpelei din care provine, insuficient caracterizat chimic şi terapeutic, ceea ce impune o abordare aprofundată a componenţilor şi, în primul rînd, a componenţilor flavonici.

În prima etapă, s-a efectuat analiza cromatografică a totalului flavonoidic. Acesta s-a obţinut din 500 g fructe, uscate şi bine mărunţite supuse degresării cu diclormetan, în vederea îndepărtării derivaţilor clorofilei şi a unor substanţe lipofile. Operaţia de degresare s-a efectuat într-un aparat Sohxlet utilizînd 100 g solvent organic, durata degresării fiind de 60 h. După degresare

Tabelul 1

Suport	Sisteme de developare	Sisteme de vizualizare
Hîrtie Schleicher-Schull 2043 b	1) acid acetic 10% 2) *n*-butanol-acid acetic-apă (4+1+5) 3) acid acetic-metanol-apă (97+3+1).	1) n.v. 2) $AlCl_3$, 5% n.v. 3) ZrOCl, 2% n.v.
D.C. Alufolien Cellulose-Merck	1) alcool metilic p.a. 2) metanol-acetat de etil (50+50) 3) *n*-butanol-acid acetic-apă (4+5+5)	
Kieselgel C, 0,25 mm	1) acetat de etil-metanol-apă (100+16,4+13). 2) benzen—piridină—acid formic (36+9+5) 3) benzen-metanol (95+5).	

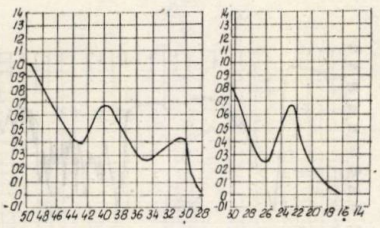


Fig. 1. Spectrul în UV—VIS al saponaretinei.

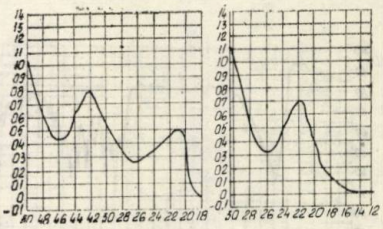


Fig. 3. Spectrul în UV—VIS al luteozidei.

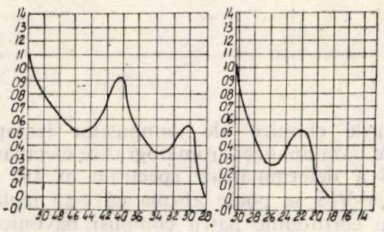


Fig. 2 Spectrul în UV—VIS al vitexinei.

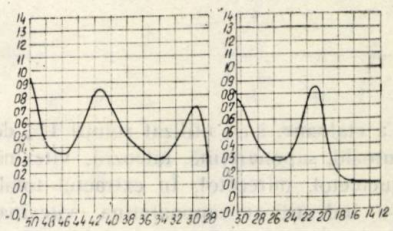


Fig. 4. Spectrul în UV—VIS al quercetolului.

Dr. chim. BARBU LEIBOVICI, Liceul Sanitar din Galaţi.
Prof. dr. chim. MAGDA PETROVANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. farm. MIHAI LAZĂR, Institutul Medico-farmaceutic — Iaşi.
Prof. dr. ing. BRAD SEGAL, Universitatea din Galaţi.

frunzele se scot din cartuşul de extracţie, se supun uscării la temperatura camerei şi apoi extracţiei cu alcool metilic. Extracţia se face prin refluxare, pe baie de apă cu 1500 ml alcool metilic timp de 90 min. Se filtrează şi operaţia se repetă de două ori. Extractele alcoolice se reunesc şi se concentrează în rotavapor la 60 mm Hg şi temperatura de 40—45°C. Reziduul obţinut se reia cu 100 ml alcool metilic fierbinte şi se lasă 24 h la rece. Se obţine o masă amorfă de culoare galben-verzuie. Se filtrează şi se usucă la exicator. Se obţine totalul flavonic brut, care reprezintă 0,55 g. În vederea depistării numărului de componenţi flavonici şi a identificării lor, s-a apelat la metoda cromatografică pe hîrtie şi coloană deschisă, utilizînd sistemele din tabelul 1 [8, 9].

chimice s-a făcut cu ajutorul unor coloane, utilizînd drept absorbant poliamida Merck. S-au izolat următorii componenţi în stare pură, prin recristalizări repetate din alcool metilic, în ordinea izolării: saponaretina, vitexina, luteozida. Flavonele pure au fost recromatografiate pe strat subţire de Kiselgel 6, alături de etaloane, pentru a stabili valorile R_f (tabelul 2).

Fracţiunile flavonice au fost analizate în UV şi IR [7, 10]. Analiza în UV s-a făcut în soluţie de alcool metilic, stabilindu-se spectrele UV — VIS (fig. 1—5). Analiza în IR s-a făcut pentru 1 mg de derivat flavonic dispersat în KBr la specord IR—71 (fig. 6—10). Curbele de absorbţie în IR arată maxime de absorbţie ce caracterizează toate legă-

Tabelul 2

Fracţiunea flavonică	Valoare $R_f \times 100$	Cantitate izolată, % gr.
A (saponaretină)	87	0,04
B (vitexina)	75	0,08
C (luteozida)	50	0,021
D (quercetol)	25	0,01
E (robinozida)	40	0,02

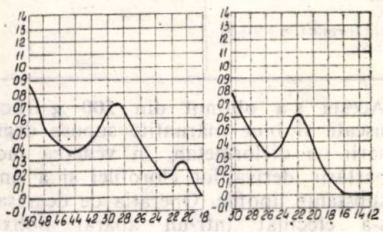


Fig. 5. Spectrul în UV—VIS al robinozidei.

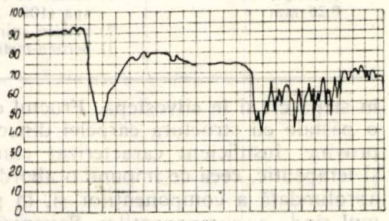


Fig. 7. Spectrul în IR al vitexinei.

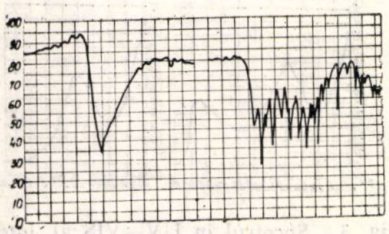


Fig. 6 Spectrul în IR al saponaretinei.

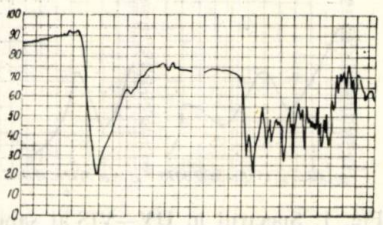


Fig. 8. Spectrul în IR al luteozidei.

Ca etaloane, s-au utilizat soluţii 1% de rutozid, saponaretină, luteozid, vitexină quercetol, mirecetol. În extractul total, s-a indentificat saponaretina, vitexina, şi quercetolul. Nu a putut fi identificat un component flavonic al totalului brut. Izolarea compuşilor flavonici în stare pură, în vederea caracterizării lor fizico-

turile chimice ale compuşilor izolaţi. Pe baza analizei cromatografice efectuate şi a determinărilor spectrale în IR şi UV-VIS, se poate afirma că s-au izolat cu certitudine patru compuşi flavonici; saponaretina, vitexina, luteozida, quercetolul ale căror spectre coincid cu cele publicate în literatura [7, 10]. Cel de-al cincilea component poate fi robinozida.

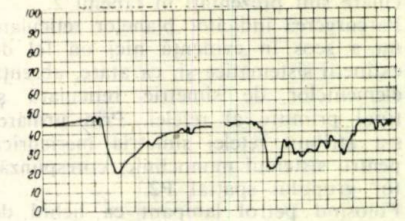


Fig. 9. Spectrul în IR al quercetolului.

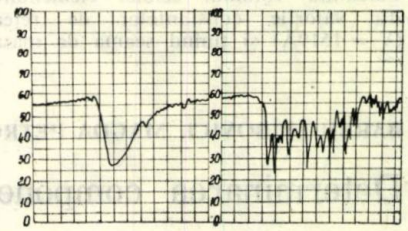


Fig. 10 Spectrul în IR al robinozidei.

Concluzii

În vederea caracterizării compuşilor flavonici din *Gleditschia triacanthos* s-au separat prin cromatografie pe hîrtie şi coloană deschisă fracţiunile flavonice. Determinările spectrelor în UV—VIS şi IR au stabilit că s-au izolat cu certitudine patru compuşi flavonici: saponaretina, vitexina, luteozida, quercetolul iar cel de-al cincilea component poate fi robinozida.

Bibliografie

1. HARBONE, J. B., „Comparative Biochemistry of the Flavonoids" Cap. I, Academic Press, London, 1967.
2. BROWN, I.A., „Biogenesis of Natural Compounds. Ed. Peter Brenfeld, Bio-Research Institute. Cambridge, Massachusetts Pergamon Press, Oxford—London-New-York—Paris, 1963, p. 305.
3. ZAPROMETOV, M. N., Biochimia catehinov, Moscova, 1964.
4. HEMFRIS, S., „Biogenesis of Natural Compounds, Ed. Peter Bernfeld Bio-Research Institute Cambridge Massachusetts, Pergamon Press, Oxford—London—New-York—Paris, 1963, p. 531.
5. HARBONE, J. B., „Biochemistry of Phenolic Compounds", Academic Press, London—New-York, 1964.
6. HATTORY, S., „Glycosides of Flavones and Flavonols", In: Geissman, T. A., The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, London, 1962.
7. MARKEHAM, K. R. şi MABRY, T. Y., „Ultraviolet-Visible and Proton Magnetic Resonance Spectroscopy of Flavonoids", In:, HARBONE, J. B. MABRY, T. I. MABRY, H. „The Flavonoids Chapman and Hall, London, 1975.
8. WAGNER, H., „Methods in Polyphenol Chemistry", Pergamon Press, Oxford—London—Edinburgh, New-York—Heidelberg, 1967.
9. MABRY, T. J., MARKHMAN, K. R., şi THOMAS, M. B., „The Systematic Identification of Flavonoids" Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg-New-York, 1970.
10. JURD, L., „Spectral Propreties of Flavonoid Compounds. In: Geissmann, T. A., „The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, London 1962.

Intrat în redacţie: 18. II. 1985

cronică

A XI-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări — Rm. Vîlcea

Între 10 şi 12 octombrie 1985, a avut loc cea de-a XI-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea organizată de Ministerul Industriei Chimice, Institutul Central de Chimie, Centrul de cercetări Rm. Vîlcea în colaborare cu Consiliul Judeţean al Sindicatelor — Vîlcea şi Comisia inginerilor şi tehnicienilor — Vîlcea.

Prin tematica abordată „Ridicarea gradului de valorificare a materiilor prime şi dezvoltarea tehnologiilor moderne pentru polimeri, intermediari organici şi anorganici cu caracteristici superioare" manifestarea ştiinţifică a creat posibilitatea unui larg schimb de experienţă între specialişti care îşi desfăşoară activitatea în cercetare, proiectare, învăţămînt şi producţie.

Pentru o desfăşurare eficientă a activităţii sesiunii, lucrările s-au desfăşurat în patru secţii, astfel:

a. Chimia şi tehnologia polimerilor (54 comunicări);

b. Chimia şi tehnologia chimică organică (63 comunicări)";

c. Chimia şi tehnologia chimică anorganică (62 comunicări);

d. Inginerie chimică (62 comunicări).

Includerea în program a secţiei „Inginerie chimică" constituie o noutate faţă de sesiunile anterioare avîndu-se în vedere faptul că finalizarea oricărei cercetări tehnologice înseamnă realizarea unui proces tehnologic. Dimensionarea utilajelor, aparatelor şi instalaţiilor în ansamblu are o influenţă deosebit de importantă asupra eficienţei tehnice şi economice a procesului respectiv. În acest sens sînt necesare cunoştinţe foarte avansate de inginerie chimică.

Sesiunea s-a deschis cu prezentarea a opt conferinţe plenare în care s-au tratat subiecte variate, de la aspecte privind informatica la probleme specifice chimiei organice şi anorganice. Astfel participanţii interesaţi în chimia anorganică au avut ocazia să se informeze asupra unor puncte de vedere legate de orientări noi în chimia anorganică şi de realizări în sinteza unor substanţe luminescente. Pentru cei interesaţi în chimia organică s-au tratat subiecte privind plastifianţii polimerizabili şi reactivitatea carbocationilor.

În cadrul secţiei „Chimia şi tehnologia polimerilor" s-au dezvoltat aspecte ale sintezei monomerilor în paralel cu reacţiile de polimerizare şi de policondensare în diverse faze. Alături de problemele cu caracter preparativ, numeroase lucrări s-au ocupat de determinarea parametrilor cinetici ai acestor reacţii, cercetări prin care se pot stabili pe baze cantitative condiţiile de lucru şi limitele în care este posibil să se amelioreze randamentele reacţiilor studiate. O amploare deosebită au avut şi comunicările referitoare la studiul proprietăţilor şi la metodele de studiu în vederea caracterizării materialelor polimerice. Metode noi de înaltă performanţă, cum este cromatografia de lichide sub presiune înaltă, au fost aplicate pentru analiza unor răşini speciale. Tot în acest cadru s-au folosit cromatografia de gaze în determinări rapide de mase moleculare şi indici de polidispersie, metoda pirolitică pentru caracterizarea unor componente ale vulcanizatorilor de cauciuc, spectrometria în infraroşu pentru determinarea de indici caracteristici de corelare, ca şi o serie de determinări ale proprietăţilor mecanice dinamice.

Studiul plastifianţilor, stabilizatorilor şi antioxidanţilor de diverse tipuri pe mai multe grupe de compuşi, precum şi influenţa acestora asupra proprietăţilor structurale şi stabilităţii termice au constituit subiectul principal al mai multor comunicări. O direcţie pe care s-au grupat o serie de preocupări este reprezentată de studiul proprietăţilor reologice şi prelucrării mărimilor reologice în diferite sisteme.

Elastomeri de diverse tipuri au constituit obiectul unor studii pentru determinări de proprietăţi fizico-chimice, pentru determinări de degradare şi stabilitate termică etc.

Secţia a II-a a fost rezervată comunicărilor cu teme legate de „Chimia şi tehnologia chimică organică".

Un număr mare de lucrări din această secţie a fost consacrat studiilor de cinetică, referitoare la tipuri de reacţii diferite ca autooxidări, alchilări, clorurări, condensări, descompuneri, degradări, reacţii bimoleculare etc. În acest scop s-au folosit spectrofotometria, cromatografia şi alte metode fizico-chimice.

Sinteza unei mari varietăţi de compuşi organici a fost unul dintre subiectele preferate ale comunicărilor din această secţie. În majoritatea cazurilor s-au studiat reacţiile clasice ale chimiei organice, dar au fost abordate şi unele procedee mai speciale, ca: fotosinteza şi sintezele biologice. Tot în această categorie se pot include sintezele bazate pe reacţii catalitice în care o pondere mai mare a fost dată catalizei eterogene. Drept catalizatori au fost menţionaţi printre alţii, polimerii cu azot în moleculă şi zeoliţii sintetici în cataliza eterogenă, iar catalizatorii de sodiu, în cataliza omogenă.

S-au comunicat şi procedee de marcare a moleculelor cu izotopi radioactivi, corelări, structură — proprietăţi pe bază de indici topologici şi sinteze de ignifuganţi cu fosfor şi sulf în moleculă.

Un grup de peste 10 lucrări au prezentat metode de analiză şi control pentru o serie variată de compuşi organici. În acest cadru preponderenţa au avut-o metodele cromatografice cu diversele ei variante: cromatografia de gaze, cromatografia în fază lichidă şi cromatografia de lichide sub presiune.

S-au mai folosit şi spectroscopia de absorbţie în ultraviolet, în infra-roşu, dielcometria etc.

Secţia a III-a a inclus comunicările care au avut ca subiecte probleme ale „Chimiei şi tehnologiei anorganice".

Se remarcă de la început o amploare deosebită a studiilor pe zeoliţi, site moleculare şi silice. Aceste studii s-au axat pe direcţii diverse ca: determinări structurale, reacţii de substituţie, corelări între mediul de reacţie şi structură, influenţa materiilor prime, compoziţie chimică şi selectivitate etc. Au fost analizate, de asemenea, utilizările convenţionale şi neconvenţionale, ale acestor materiale, precum şi metode de analiză şi caracterizare, printre care se menţionează determinările de suprafeţe specifice, procedee de separare granulometrică, metode diverse de caracterizări fizico-chimice.

O pondere apreciabilă au avut şi lucrările care s-au ocupat de aplicaţii diverse ale procedeelor electrochimice. În această categorie se menţionează: recuperarea mercurului din hidrogenul electrolitic şi din gazele de spălare, producerea fluorului prin electroliză, electroliza în solvenţi neapoşi, probleme legate de materiale folosite în fabricarea pilelor şi acumulatoarelor, electrozilor şi soluţiilor-tampon, rafinări electrolitice etc.

Chimia uraniului a fost abordată mai ales în vederea producerii compuşilor fluoruraţi şi caracterizării oxizilor de uraniu.

În cazul problemelor legate de îngrăşă-

mintele chimice s-au cercetat aspecte ale valorificării fosfogipsului, reducerii consumului de acid sulfuric în fabricarea acidului fosforic, îngrăşămintelor lichide de tip polifosfaţi de amoniu, precum şi valorificarea deşeurilor de oase pentru obţinerea de îngrăşăminte complexe.

Soluţii pentru recuperări şi valorificări de materiale utile au fost studiate în cazul catalizatorilor pe bază de nichel, pentru produsele aplicate în utilizarea electroliţilor de cromare şi a unor componente din pilele electrochimice.

Problema substanţelor cu proprietăţi luminiscente se referă atît la metode de sinteză, cît şi mai ales la studiul proprietăţilor acestor compuşi, prin raze X şi diverse metode de determinări de structuri şi echilibre de faze.

În fine metodele de analiză şi control abordează aspecte multiple privind determinarea de impurităţi în substanţe pure, catalizatori şi o serie de produse industriale.

În Secţia a IV-a au fost incluse aspecte diverse de „Inginerie chimică".

Probleme legate de folosirea metodelor moderne de calcul se referă la procedeele de modelare, la studiul de algoritmi şi programe, precum şi la pachete de programe cu aplicaţii în distilarea amestecurilor multicomponente şi calculul schimbătoarelor de căldură. Modelarea matematică a unor procese industriale a fost folosită în cazul unor probleme de poluare, de dirijare a ciclurilor industriale, pentru reactoare şi pentru instalaţii de sinteză.

În tehnologiile electrochimice s-a pus accentul pe reducerea consumurilor energetice, pe introducerea echipamentelor de tip nou, reducerea tensiunii aplicate în celulele electrochimice şi pe intercompararea metodelor aplicate în electroliza clorurii de sodiu. Tot în acest cadru s-au comunicat metode practice de determinare a mercurului în ape şi alte produse din industriile cloro-sodice. S-a propus de asemenea o metodă de purificare a apelor prin electroliză pe membrane schimbătoare de ioni.

O extindere deosebită au avut-o lucrările care se referă la separarea izotopilor hidrogenului în care sînt cuprinse studii ale procedeelor bazate pe distilare criogenică şi schimb izotopic catalizat. Au fost prezentate de asemenea lucrări în care s-au studiat procedee de purificare a apei grele, metode de măsură şi aparatură de control, ca şi aspecte ale contaminării cu deuteriu a organismului uman şi mediului în care se lucrează cu produşi deuteraţi.

Tot în secţia de „Inginerie chimică" au fost prezentate aspecte multiple ale purificării apelor reziduale pentru a se evita poluarea mediului ambiant, problemă de cea mai mare actualitate. Aceste aspecte se referă pe de o parte la procedee generale, cum sînt: electroflotocoagularea, procedee catalitice şi procedee biologice. Pe de altă parte, s-a studiat înlăturarea unor substanţe specifice: pesticide, amine aromatice şi substanţe organice în general. Tot în acest context se propun metode de valorificare a unor produse utile pe care le conţin aceste ape: recuperarea bromului, a aluminiului şi a unor metale conţinute în apele reziduale de la octoaţi metalici.

După cum rezultă din cele expuse mai sus cea de-a „XI-a Sesiune de comunicări ştiinţifice" a avut o tematică foarte cuprinzătoare, extinsă pe patru secţii cu specific divers. Au fost incluse aici lucrări care se referă la totalitatea preocupărilor din cercetarea de laborator, tehnologică şi inginerească a întregii discipline a chimiei. Manifestarea a fost un prilej pentru un vast schimb de experienţă, pentru informare asupra rezultatelor celor mai noi obţinute în ţară şi pentru realizarea de colaborări multiple între specialişti şi instituţii.

Tematica acestei sesiuni a avut ca scop să materializeze în modul cel mai concret şi mai util directivele pe care Conducerea superioară de partid şi de stat le-a trasat cercetării ştiinţifice în cadrul directivelor celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român.

NELIA MIHĂILĂ

Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor — Comisia de Chimie Analitică în colaborare cu Consiliul Judeţean al Sindicatelor Bihor, cu sprijinul Întreprinderii Chimice „SINTEZA" Oradea, organizează la Oradea, în zilele de 15—16 mai 1986, a VI-a consfătuire:

„CHIMIA ANALITICĂ ŞI CONTROLUL DE CALITATE"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această consfătuire sînt rugaţi să transmită titlul şi un scurt rezumat al acestora, precum şi adresa exactă a autorilor pînă la data de 1 aprilie 1986 tov. dr. chim. Paul Zugrăvescu în Ministerul Industriei Chimice — Splaiul Independenţei 202 A, Cod 70039 Bucureşti, Sector 6.

Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice se vor comunica pînă la data de 1 mai 1986.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției și consumului mondial în îngrășăminte azotoase

Consumul mondial de îngrășăminte azotoase a atins în anul 1983—1984 66,9 mil. t. N, ceea ce reprezintă o creștere de 9,5% în comparație cu anul 1982—1983. În valoare absolută, creșterea consumului de îngrășăminte azotoase reprezintă 5,8 mil. t N, creștere neatinsă în niciunul din anii anteriori. Ea este cu atît mai remarcabilă cu cît această creștere a avut loc în situația în care pe piața cerealelor există cantități excedentare de produse, țările în curs de dezvoltare din America Latină și Africa au mari datorii externe, iar în țările capitaliste industrializate există o puternică recesiune economică.

În tabelul 1 se indică în mil. t N, pe zone geografice, evoluția consumului mondial de îngrășăminte în ultimii patru ani, precum și estimări privind anul 1984/1985.

Tabelul 1

	1980—1981	1981—1982	1982—1983	1983—1984	1984—1985
Europa de Vest	10,0	10,0	10,5	10,8	11,0
Europa de Răsărit	13,2	13,5	14,1	15,6	16,2
America de Nord	11,7	10,9	9,3	11,3	11,5
America Centrală	1,5	1,7	1,7	1,6	1,7
America de Sud	1,5	1,2	1,1	1,1	1,2
Africa	1,8	1,9	1,8	1,9	2,0
Asia	20,6	21,0	22,1	24,4	25,5
Oceania	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Total mondial	60,6	60,5	61,1	66,9	69,5

Din examinarea tabelului 1 se desprind următoarele concluzii:
— se observă un consum staționar în ultimii cinci ani în Oceania, Africa și America Centrală;
— se remarcă dinamici importante de creștere a consumului de îngrășăminte azotoase în țările socialiste din răsăritul Europei și în Asia;
— în America de Nord, cu toate că consumul a crescut cu circa 2 mil. t N în anul 1983—1984 față de anul anterior, el nu a atins consumul anului 1980—1981 și, după toate aprecierile, nu-l va atinge nici în anul 1984—1985, iar în America de Sud se remarcă o scădere a consumului în ultimii 5 ani;
— în ceea ce privește creșterea consumului de îngrășăminte al țărilor vest-europene, acesta nu depășește în medie 2%/an;
— cea mai mare creștere a consumului de îngrășăminte azotoase în cifre absolute s-a realizat în anul 1983—1984 în Asia, respectiv, 2,3 mil. t N, creștere ce reprezintă aproape 40% din creșterea mondială. Aceasta se datorește, în special, creșterii consumului în R. P. Chineză (de la 12,1 mil. t N în anul 1982—1983, la 13,4 în anul 1983—1984) ca urmare a măsurilor luate de guvern pentru promovarea consumului de îngrășăminte chimice.

Pentru anul 1984—1985, se apreciază că, atît în R. P. Chineză cît și în India, consumul de îngrășăminte azotoase va spori cu cîte 0,5 mil. t N.

Dintre țările socialiste din răsăritul Europei, unde în anul 1983—1984 consumul a crescut cu 1,5 mil. t N, față de anul 1982—1983 cel mai mare consumator este Uniunea Sovietică, aceasta fiind, în același timp, și cel mai mare producător. Evoluția producției mondiale de îngrășăminte azotoase, exprimată în mil. t N și repartizată pe zone geografice, realizată în perioada 1980/1981 — 1983/1984 și estimată pentru anul 1984—1985 este redată în tabelul 2.

Tabelul 2

	1980—1981	1981—1982	1982—1983	1983—1984	1984—1985
Europa de Vest	11,5	10,9	11,0	11,3	11,4
Europa de Răsărit	16,6	17,2	18,3	19,8	20,8
America de Nord	13,8	12,0	10,8	12,8	13,0
America Centrală	1,0	1,1	1,2	1,2	1,4
America de Sud	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1
Africa	1,1	1,2	1,4	1,5	1,7
Asia	18,1	18,6	19,7	20,9	22,0
Oceania	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Total mondial	63,1	62,0	63,5	68,6	71,6

Din examinarea datelor prezentate, se desprind următoarele aspecte: Zonele geografice cele mai mari producătoare de îngrășăminte azotoase sînt Asia și Europa de Răsărit, care asigură singure circa 60% din producția mondială de îngrășăminte de acest tip.

Pe locul al treilea se situează (mult în urma primelor două) America de Nord și pe locul al patrulea, Europa de Vest.

În ceea ce privește dinamica producției, singurele zone care au avut o producție continuu în creștere în ultimii cinci ani sînt tot Europa de Răsărit și Asia.

În Europa de Vest și în America de Nord, se apreciază că nici în anul 1984—1985 nu se va atinge producția anului 1980—1981.

Producția de îngrășăminte azotoase a Oceaniei a fost, în ultimii cinci ani, staționară ca dinamică și nesemnificativă ca pondere, iar producția Africii, Americii Centrale și Americii de Sud, deși a marcat o ușoară creștere, nu este semnificativă în valoarea absolută.

Creșterea producției de îngrășăminte azotoase din țările socialiste din răsăritul Europei în anul 1983—1984 în comparație cu anul anterior de 1,5 mil. t N, respectiv, de 8,1% reprezintă 29% din creșterea producției mondiale din perioada respectivă, 81% din această creștere realizîndu-se în Uniunea Sovietică.

O comparație a dinamicii producției de îngrășăminte azotoase cu cea a consumului de îngrășăminte azotoase pe plan mondial în anul 1983—1984 duce la concluzia că, în timp ce producția mondială a crescut cu 5,1 mil. t N, consumul mondial a crescut cu 5,9 mil. t N, situație ce a dus la reducerea stocurilor.

Deși în America de Nord producția a crescut în 1983—1984 2 mil. t N, respectiv, cu 18,3% față de anul anterior, această producție este cu 7,2% sub cea atinsă în anul 1980—1981.

În Asia, în care în anul 1983—1984 consumul de îngrășăminte azotoase a reprezentat 36% din consumul mondial, indicele mediu anual de creștere a consumului s-a dublat, de la 5,3% în 1982—1983, la 10,3% în 1983—1984.

Din consumul total al Asiei, consumul de îngrășăminte azotoase al R. P. Chineze reprezintă circa 55%.

În ceea ce privește Europa de Vest, datorită stagnării producției de îngrășăminte azotoase, ponderea producției acesteia în producția mondială a scăzut, de la 18% în 1980—1981, la 16% 1983—1984. În mod similar a scăzut și ponderea consumului de îngrășăminte azotoase a țărilor vest-europene în consumul mondial, de la 16,5% în 1980—1981, la 16,2% în 1983—1984.

Din comparația balanțelor de producție-consum pe zone geografice, rezultă un excedent de producție pentru export în Europa de Răsărit și în America de Nord, în paralel cu recurgerea la import pentru acoperirea consumului în Asia.

Nitrogen 153/1985

M.L.

Consumul de gaze naturale în ţările vest-europene

Dintr-un studiu recent întocmit de Uniunea Internaţională a Gazelor, rezultă că din consumul total mondial de energie primară, estimat pentru 1983 la 6,9 mrd. t echivalent ţiţei, circa 20%, respectiv, 1,3 mrd. t echivalent ţiţei au reprezentat-o gazele naturale.

În ultimul deceniu, consumul total de energie primară a crescut cu circa 17%, în timp ce consumul mondial de gaze naturale a crescut, în aceeaşi perioadă cu circa 25%, situaţie ce demonstrează creşterea ponderii gazelor naturale în cadrul resurselor de energie primară.

Conform unor studii de prognoză, producţia de gaze naturale a anului 2000 va fi cu circa 60% mai mare decît producţia mondială a anului 1983.

Pe baza rezervelor certe de gaze naturale depistate, se poate afirma că, dacă se ia ca nivel de consum consumul anului 1983, rezervele ar asigura o aprovizionare a omenirii de peste 60 de ani, în timp ce rezervele certe de petrol ar asigura consumul anului 1983 pe numai 33 de ani.

În ţările vest-europene, consumul de gaze naturale a cunoscut în ultimii ani o creştere vertiginoasă, ca urmare a depistării şi exploatării zăcămintelor de gaze naturale din Marea Nordului.

Ca urmare a acestui fapt, consumul total de gaze naturale al ţărilor vest europene a crescut de la 12 mrd. m^3 în anul 1960 (cînd a reprezentat 2% din necesarul total de energie primară) la 200 mrd. m^3 în 1983, cînd gazele naturale au reprezentat circa 15% din consumul total de energie totală primară al acestor ţări.

Trebuie subliniat faptul că, în prezent, rezervele de gaze naturale ale ţărilor vest-europene reprezintă numai 5% din rezervele mondiale, în timp ce consumul acestora reprezintă circa 14% din consumul mondial.

În anul 1983, producţia de gaze naturale a ţărilor vest-europene a acoperit circa 80% din consumul acestora şi se apreciază că, la nivelul anului 2000, producţia proprie va acoperi numai 50% din consumul acestor ţări. Olanda exportă gaze naturale în R. F. Germania, Belgia, Franţa, Italia şi Elveţia. În perspectivă, exportul de gaze naturale din Olanda se prevede a scade, aşa încît cele patru ţări mari consumatoare (R. F. Germania, Franţa, Italia, Belgia) îşi vor extinde importurile de gaze naturale din alte ţări.

În tabelul 1, se indică evoluţia consumului de gaze naturale în cele patru ţări menţionate, în mrd. m^3, în perioada 1979–1990, precum şi ţările exportatoare ce le vor acoperi necesarul.

Tabelul 1

	1979	1984	1990
Algeria	3	20	30
Uniunea Sovietică	19	21	43
Norvegia	12	15	18
Olanda	53	34	30
Producţie proprie	43	35	29
Total de consum	130	125	150

Din examinarea datelor prezentate, rezultă că, la nivelul anului 1990, 29% din necesarul de gaze naturale al celor patru ţări va fi importat din Uniunea Sovietică, 20% din Algeria şi alte 20% din Olanda; producţia proprie de gaze naturale a celor patru ţări reprezentînd circa 19% din necesar, faţă de 28% din necesar în anul 1984.

Ponderea exportului olandez de gaze naturale din consumul total de gaze al celor patru ţări scade de la 33% în anul 1978, la 28% în anul 1984 şi, respectiv, la 19% în anul 2000. În perioada 1984–2000, exportul de gaze naturale al Uniunii Sovietice în cele patru ţări creşte de peste două ori, cel al Algeriei cu 50%, iar cel al Norvegiei cu 20%.

Olanda îşi reduce continuu exportul, pentru acoperirea nevoilor proprii pentru o perioadă cît mai îndelungată. În acest sens, exportul de gaze naturale al Olandei se prevede a scade în continuu şi după anul 1990, la circa 20 mrd. m^3 în 1995 şi, respectiv, 3 mrd. m^3 în anul 2000.

Nitrogen 153/1985

M.L.

Evoluţia consumului de cauciucuri sintetice

Conform unui studiu elaborat de Institutul Internaţional al Producătorilor de Cauciuc Sintetic, consumul vest-european de cauciuc sintetic a crescut în anul 1984 cu 3,2%, în comparaţie cu anul 1983, cu toate că producţia de automobile din R. F. Germania, Franţa şi Anglia a fost redusă.

Dintr-un studiu de prognoză efectuat pe perioada 1984–1989, rezultă că în ţările vest-europene consumul de cauciuc sintetic va cunoaşte un indice mediu anual de 1,8% în ipoteza în care creşterea medie anuală a producţiei industriale va fi de 2%. Din studiu mai rezultă că tipurile de cauciucuri sintetice de uz general vor cunoaşte un indice mai mic de creştere a consumului decît cel al cauciucurilor destinate industriei, tot datorită indicelui mai redus de creştere a producţiei de automobile.

Pe sortimente, evoluţia consumului de cauciuc sintetic a ţărilor vest europene în perioada 1983–1989 în mii t este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

	1983	1984	1989
Cauciuc butadienstirenic uscat	594	603	649
Cauciuc butadienstirenic latex	109	109	112
Cauciuc polibutadienic	222	232	260
Cauciuc etilenpropilenic	133	140	165
Cauciuc nitrilic	73	77	80
Cauciuc policloroprenic	81	80	77
Cauciuc poliizoprenic-butilic şi alte sorturi	192	200	237
Total consum	1 404	1 441	1 580

Din examinarea datelor prezentate, rezultă că cauciucul butadienstirenic are cea mai mare pondere, locul doi fiind ocupat de cauciucul polibutadienic. Toate sorturile de cauciuc marchează în perioada respectivă o uşoară creştere, cu excepţia cauciucului policloroprenic, al cărui consum marchează o tendinţă de scădere. În general, se poate afirma că, în următorii cinci ani, capacităţile de producţie a cauciucului sintetic în ţările vest-europene vor continua să rămînă excedentare.

În S.U.A., unde consumul de cauciuc sintetic a crescut în anul 1984 cu 10% faţă de anul 1983, pentru perioada 1984–1989 se prevede un indice anual de creştere a consumului de 1,4%, faţă de creşterea venitului naţional brut de 2,5–3,5% anual.

Şi în această ţară, indicele redus de creştere a consumului de cauciuc sintetic este determinat de indicele mai redus de creştere a producţiei de automobile.

ECN 1162/1985

M.L.

tehnico-ştiinţifice

Modernizarea industriilor de amoniac

Actuala perioadă se caracterizează, pentru industria de îngrăşăminte azotoase, printr-o cerere relativ redusă (în comparaţie cu posibilităţile de producţie şi necesitatea de consum) şi prin preţuri de desfacere mici şi se apreciază că această situaţie va dăinui pînă la sfîrşitul acestui an.

Amoniacul ocupă o poziţie cheie în industria îngrăşămintelor azotoase, întrucît el poate fi utilizat fie ca atare, direct în sol, fie la fabricarea ureei, a acidului azotic şi a azotatului de amoniu sau a fosfaţilor de amoniu, aşa încît preţul de cost al amoniacului are o influenţă importantă asupra costului tuturor îngrăşămintelor azotoase.

Deşi în ultimii ani s-au construit, pe plan mondial, cîteva instalaţii noi de amoniac folosind tehnologii îmbunătăţite, majoritatea producătorilor de amoniac nu au instalaţii noi, principala lor preocupare constituind-o modernizarea instalaţiilor existente şi creşterea gradului de utilizare a capacităţilor de producţie instalate.

În nota de faţă se analizează oportunitatea modernizării instalaţiilor, întrucît reducerea consumului de hidrocarburi pe tona de amoniac duce inerent la creşterea consumului de energie electrică, aşa încît numai în funcţie de nivelul de preţuri ale energiei electrice şi ale hidrocarburilor achiziţionate pentru un anumit amplasament dat se poate decide dacă o modernizare este sau nu oportună.

Instalaţiile convenţionale de amoniac conţin o secţie de reformare catalitică cu vapori de apă a gazelor naturale sau a hidrocarburilor lichide desulfurate, urmată de o reformare secundară cu aer. Gazele de sinteză fierbinţi ce rezultă de la reformarea secundară sînt folosite pentru obţinerea aburului saturat la presiunea de 100 at, înainte de a fi trecute la conversia la temperaturi înalte şi, apoi, la conversia la temperaturi joase. Bioxidul de carbon rezultat este separat din gazul de sinteză prin spălare cu o soluţie fierbinte de carbonat de potasiu sau cu o soluţie de etanolamine.

Soluţia de spălare este trecută într-o coloană de stripare cu recuperarea bioxidului de carbon, ce este trimis la o instalaţie de uree. Oxizii de carbon reziduali din gazul de sinteză sînt convertiţi în metan într-o instalaţie de metanizare, iar gazul de sinteză este comprimat la presiunile solicitate de coloana de sinteză a amoniacului (între 150 şi 300 at). Comprimarea gazului se realizează cu ajutorul unui compresor centrifugal acţionat de o turbină de condensaţie, ce foloseşte aburul de înaltă presiune. Aburul de medie presiune rezultat este folosit la reformarea cu vapori.

Instalaţia de sinteză a amoniacului include un răcitor din care rezultă amoniac lichid cald. Instalaţia de răcire a amoniacului poate fi o instalaţie bazată pe comprimarea amoniacului sau pe absorbţia acestuia. Gazele purjate din instalaţie sînt folosite drept combustibil pentru încălzirea instalaţiei de reformare cu vapori.

În tabelul 1 sînt indicate consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de amoniac, prin procedeul convenţional descris în două variante (varianta 1 — gaze naturale şi varianta 2 — hidrocarburi lichide în cazul unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi amoniac, iar în tabelul 2 se indică în $/t preţul utilităţilor pe piaţa vest-europeană la începutul anului 1985. Desigur, preţul utilităţilor este un preţ mediu, el variind de la o ţară la alta şi chiar de la un amplasament la altul, în cadrul aceleiaşi ţări.

Ţinînd seama de consumurile specifice din tabelul 1 şi de preţurile din tabelul 2, costul total al materiilor prime şi al utilităţilor pe tona de amoniac revine la 179,70 $ în cazul folosirii gazelor naturale şi la 239,56 $/t în cazul folosirii de hidrocarburi lichide ca materii prime şi resurse energetice. Întrucît în ambele variante costul materiilor prime şi al combustibilului reprezintă peste 95% din costul total menţionat, orice reducere a consumului de combustibil are o importanţă deosebită pentru costul total al amoniacului.

Dacă, de exemplu, printr-o operaţie de modernizare a unei instalaţii de amoniac pe gaze naturale, consumul total de hidrocarburi s-ar reduce de la 8,6 Gcal/t la 7,0 Gcal/t, se poate reduce costul amoniacului (ţinînd seama de preţul gazelor naturale din tabelul 2) cu 32 $/t. În cazul unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi şi cu o durată maximă de amortizare a cheltuielilor de modernizare din economiile de materii prime de 2 ani, se poate cheltui maximum 21 mil. $.

Dar dacă această modernizare axată pe reducerea consumului de gaze naturale implică înlocuirea turbinelor cu abur necesare acţionării compresoarelor cu electromotoare ce implică un import de energie electrică în instalaţie, eficienţa economică, desigur, numai este aceeaşi.

De aceea, numai în cazul instalaţiilor de amoniac care consumă hidrocarburi (gaze naturale sau fracţiuni petroliere lichide) cu preţuri de achiziţii ridicate şi care pot achiziţiona energie electrică cu preţ de cost redus se poate lua în considerare o acţiune de modernizare a instalaţiilor pe linia reducerii consumului de hidrocarburi. În cazul instalaţiilor de amoniac ce consumă gaze naturale ieftine şi achiziţionează energie electrică la preţuri mari, o asemenea modernizare nu se justifică.

De aceea, un factor economic important în modernizarea instalaţiilor de amoniac existente precum şi în construirea de noi instalaţii îl constituie raportul de preţuri dintre energia termică (conţinută în gazul metan) şi energia electrică achiziţionată pentru instalaţie.

De aceea, o serie de studii privind modernizarea instalaţiilor de amoniac prin minimizarea consumului de hidrocarburi s-au dovedit a fi ineficiente în S.U.A. şi în ţările Orientului Mijlociu. Compania britanică Engineering Dolphin Development a introdus în calculul eficienţei acţiunilor de modernizare a instalaţiilor de amoniac pe linia reducerii consumului de hidrocarburi noţiunea de raport al preţului energiei (EPR) care se calculează împărţind produsul dintre 277,8 şi preţul kWh la preţul unui GJ de gaze naturale.

Folosind datele puse la dispoziţie de Consiliul European al Federaţiei Industriei Chimice (CEFIC) pentru tri-

Tabelul 1

	Varianta 1	Varianta 2
Hidrocarburi folosite ca materii prime, Gcal	5,5	5,6
Hidrocarburi folosite drept combustibil, Gcal	3,1	3,2
Energie electrică, kW/h	15,0	20 0
Apă demineralizată, m³	1,0	1 0
Apă de răcire, m³	240 0	250,0
Catalizatori şi chimicale, $	1,8	2,7

Tabelul 2

Gaze naturale, $/Gcal	20,0
Hidrocarburi lichide, $/Gcal	26,2
Energie electrică, $/kWh	0,04
Apă demineralizată, $/m³	0,5
Apă de răcire, $/m³	0,02

Tabelul 3

	Înainte de modernizare	După modernizare
Total gaze naturale, Gcal	8,6	7,5
Energie electrică, kWh	15,0	75,0
Apă demineralizată, m³	1,0	1,0
Apă de răcire, m³	240,0	150,0
Catalizatori și chimicale, $	1,8	1,8

Tabelul 4

	Înainte de modernizare	După modernizae
Total gaze naturale, Gcal	8,6	6,7
Energie electrică, kWh	15,0	380,0
Apă demineralizată, m³	1,0	1,0
Apă de răcire, m³	240,0	200,0
Catalizatori și chimicale, $	1,8	1,8

mestrul patru al anului 1982, raportul EPR are următoarele valori:

Anglia	2,8
Olanda	2,2
Belgia	2,2
R. F. Germania	2,1
Italia	1,7
Franța	1,6
Austria	1,6
S.U.A.	4,0

O situație similară cu cea din S.U.A. se întîlnește și în țările Orientului Mijlociu, unde gazele naturale fiind foarte ieftine raportul EPR este de peste 4. În Spania, în trimestrul patru al anului 1982, la instalațiile de amoniac funcționînd pe hidrocarburi lichide (mai scumpe) raportul EPR era de 1,7.

Pe linia modernizării instalațiilor de amoniac în vederea minimizări consumurilor energetice, s-au preconizat următoarele măsuri: s-a redus cantitatea de abur supraîncălzit pentru acționarea turbocompresoarelor prin îmbunătățirea bilanțurilor de recuperare a căldurii și prin eliminarea turbinelor cu randamente scăzute și înlocuirea lor, în unele cazuri, cu motoare electrice.

Compania Dolphin a efectuat un studiu de optimizare pentru modernizarea unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi amplasată la Rotterdam. Consumurile specifice pe tona de amoniac de înainte de modernizare și de după modernizare sînt indicate în tabelul 3.

În acest exemplu, optimizarea s-a făcut pe linia minimizării consumurilor energetice. În tabelul 4, este dat un exemplu de modernizare prin minimizarea consumurilor de gaze naturale.

Din compararea celor două variante de modernizare rezultă că eficiența economică este determinată, în final, de raportul de prețuri dintre gazele naturale și energia electrică. Într-un caz concret dat, varianta optimă ce poate fi aplicată tehnic trebuie să amortizeze investițiile aferente de modernizare din economiile de costuri în maxim doi ani.

Nitrogen 153/1985

M.L.

Noi căi de reducere a costurilor îngrășămintelor cu azot

Preocupările axate pe reducerea costurilor îngrășămintelor cu azot se desfășoară pe glob pe multiple planuri, știut fiind faptul că aceste produse sînt mari consumatoare de energie.

În continuare, se dau două exemple ce ilustrează varietatea de posibilități pe care le oferă știința contemporană.

Astfel, în Anglia, compania Welwyn Garden City a pus la punct o nouă metodă de reformare cu vapori a hidrocarburilor pentru obținerea gazului de sinteză necesar obținerii amoniacului.

Noua tehnologie, ce constituie obiectul unui brevet, a fost denumită reformare termică cu vapori de apă și constă, în principal, din folosirea unui reformer primar de o construcție neconvențională, foarte compact.

Noul reformer asigură, în comparație cu reformerele convenționale, un randament superior de recuperare a energiei. Autorii procedeului afirmă că el este mai ieftin decît reformerele convenționale, iar pierderile de presiune a gazelor sînt minime. Combustia are loc la presiuni ridicate, ceea ce asigură un transfer al căldurii mai bun.

O altă cale de reducere a costurilor îngrășămintelor azotoase a fost pusă la punct în Israel. Aceasta constă din înlocuirea acestora, cel puțin parțială cu un bioîngrășămînt mai ieftin. În acest sens, s-a dezvoltat o tehnologie pentru cultura unei bacterii fixatoare de azot, și anume, a Azospiriliumului, cu ajutorul căreia se tratează semințele înaintea introducerii în sol. Experimentele efectuate pe suprafețe agricole mari cu grîu, porumb și culturi de nutreț au demonstrat că se obțin randamente agricole superioare, folosind cu 30—50% mai puține îngrășăminte azotoase.

Această tehnologie trebuie considerată ca un început. Bioingineria va pune probabil la dispoziția agriculturii noi tipuri de azobacterii care vor înlocui, treptat, îngrășămintele azotoase în majoritatea culturilor agricole.

Nitrogen 153/1985

M.L.

Proprietățile catalizatorilor folosiți în prezent în industria acidului sulfuric

Dintre toate substanțele încercate pentru a favoriza reacția de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf, numai trei (compușii de vanadiu, de platină și oxizii de fier) s-au dovedit a avea o activitate catalitică satisfăcătoare.

Platina este sensibilă la otrăvirile cu arsen, așa încît întreaga industrie a acidului sulfuric s-a orientat spre utilizarea pentaoxidului de vanadiu, împreună cu un sulfat al unui metal alcalin drept promotor, pe un suport de silice poroasă. În condiții normale, pentaoxidul de vanadiu, împreună cu promotorul (de obicei sulfat de potasiu în proporție de K:V de 2,5—3,5) sînt aduse în stare topită, corpurile de silice poroasă adsorbind topitura. De obicei, catalizatorul se prezintă, în final, sub formă de granule cilindrice, obținute prin extrudere.

Oxidarea bioxidului de sulf are loc la 420—440°C, temperaturi la care procesul devine autoterm. Pentru ca temperatura să nu se ridice prea mult, ridicînd astfel viteza de oxidare, procesul decurge în mai multe etape, între care se intercalează schimbătoare de căldură pentru preluarea căldurii de reacție. Temperatura la care un catalizator asigură autotermicitatea reacției se numește temperatură de aprindere și este, în general,

de 400°C. Se pot realiza catalizatori cu activitate sporită şi cu temperatura de aprindere mai mică, stuaţie solicitată în cazul în care bioxidul de sulf supus oxidării provine de la instalaţii de prăjire în care concentraţia de bioxid de sulf variază în limite largi.

Pierderea de presiune a gazelor ca urmare a traversării straturilor de catalizatori este, de asemenea, o proprietate importantă a catalizatorilor folosiţi şi, în condiţii normale, ea trebuie să reprezinte 25—35% din pierderea totală de presiune a gazelor în instalaţie.

Suprafaţa specifică este a treia proprietate importantă a catalizatorilor. Ea poate fi mărită prin micşorarea granulelor de catalizator dar aceasta duce la pierderi mai mari de presiune.

Datorită dilemei ce există între creşterea suprafeţei specifice şi reducerea pierderilor de presiune, producătorii de catalizatori s-au orientat spre studierea unor noi forme de granule care să satisfacă în cît mai mare măsură, simultan, cele două deziderate.

În continuare, se indică principalele caracteristici ale unor catalizatori de fabricaţie curentă din ţările industrializate.

Astfel, compania italiană Ausind produce catalizatori de formă cilindrică şi inelari cu simbolul MKH_2, cu următoarele proprietăţi:

	R	R
— diametrul exterior, mm	14	11
— diametrul interior, mm	6	5
— înălţime, mm	14	11
— pierderi prin abraziune, %	< 8,5	< 7,5
— densitate în grămadă, kg/m³	500	550
— pierderi de presiune, mmH_2O/m strat	95	120

Temperatura de aprindere este între 370 şi 380°C, dar pot funcţiona pînă la 620°C.

Catalizatorii descrişi conţin 7% V_2O_5 şi 20% SO_3.

Compania vest-germană BASF, care produce catalizatori de vanadiu din anul 1915, obţine în prezent catalizatori în formă de cilindri cu diametrul de 6 sau 8 mm şi inele, cu diametrul exterior de 10 mm şi diametrul interior de 5 mm. Cataizatorul O_{4-10} conţine 6% V_2O_5, are o rezistenţă termică satisfăcătoare la funcţionare continuă la temperatura de 640°C. Temperatura de aprindere este de 400°C, iar densitatea în grămadă de 0,45—050 t/m³.

Acest catalizator este indicat pentru oxidarea bioxidului de sulf provenit din arderea hidrogenului sulfurat (situaţie în care gazele conţin peste 20% vapori de apă).

La gazele provenite din prăjirea piritelor, la care temperatura de lucru nu depăşeşte 600—620°C, se foloseşte catalizatorul 04—110, cu temperatură de aprindere de 370°C şi cu un conţinut de V_2O_5 de 7%.

Catalizatorul 04—111 are 8% V_2O_5, temperatura de aprindere 360°C şi o rezistenţă termică limitată la 600°C.

Compania belgiană Catalysts and Chemicals livrează catalizatori din seria C116 cu V_2O_5 6,5—7,5%, K_2O 8,5—10,5%, Na 0,5—1,5%, SiO_2 53,0—58,0 şi S min. 4,5%. Temperatura de aprindere variază între 360 şi 390°C, iar temperatura maximă de lucru este de 620°C. În afară de granule cilindrice sau inele, aceşti catalizatori sînt livraţi şi sub formă de cilindri cu rizuri (C 116 HVA) sau de steluţe extrudate (C 116 RIBRING) care sînt şi mai rezistente.

Compania daneză Haldor Topsoe produce catalizatorul VK38AX sub formă de cilindri sau de inele. Acest catalizator poate fi utilizat şi în cazul unor gaze umede (cu pînă la 30% vapori de apă) sau a unor gaze concentrate cu maxim 13% bioxid de sulf. Temperatura de lucru a acestui catalizator este de 400—630°C, iar cea de aprindere de 360°C. Forma cea mai uzuală a acestui catalizator este cea de inele, cu un diametru exterior de 4 mm şi înălţime medie de 9 mm. Compania producătoare afirmă că, în această formă, catalizatorul prezintă o pierdere de presiune de circa 50%, în comparaţie cu catalizatorii convenţionali de formă cilindrică. De asemenea, compania a introdus şi catalizatori în formă de steluţe, care au cea mai mică pierdere de presiune şi o suprafaţă specifică cu 10% mai mare. Cercetări ample apentru stabilirea unei forme optime de granule de catalizatori s-au desfăşurat şi în cadrul companiei nord-americană Monsanto. După experimentările efectuate în cadrul unei instalaţii industriale, s-a ajuns la două noi tipuri de catalizatori de forma unor inele Raschig, şi anume, catalizatori LP-120 şi LP-130 care au înlocuit vechii catalizatori cilindrici de tip 516. Conţinutul în V_2O_5 al catalizatorilor Monsanto variază între 6 şi 8%, cel în K_2O între 10—12%, cel în siliciu între 15—18% iar cel în diatomită între 65—70%. Diametrul exterior al granulelor este de 12,5 mm, iar lungimea granulei tot de 12,5 mm. În comparaţie cu catalizatorul tip 516, catalizatorul LP 120 are o pierdere de presiune mai mică cu 45%. Catalizatorul LP 110 este recomandat a fi folosit în straturile inferioare ale sobei de contact. Diametrul exterior al cilindrului este de 9,5 mm, iar înălţimea tot de 9,5 mm. El înlocuieşte vechiul catalizator tip 11 cu aceeaşi compoziţie şi cu o aceeaşi activitate, dar cu diametrul exterior al cilindrului de 5,5 mm. Catalizatorul LP 110 prezintă, datorită creşterii cilindrului, o pierdere de presiune de numai 50% din cea a catalizatorului tip 11.

Temperatura de aprindere a catalizatorilor Monsanto este de 380—400°C. Durata de utilizare a acestor catalizatori (LP 120 şi LP 110) în instalaţii industriale pînă la prima sortare a catalizatorului a variat între 17—23 de luni de funcţionare continuă, în situaţia instalaţiilor de acid sulfuric, în care bioxidul de sulf a fost obţinut prin arderea sulfului elementar, şi între 17 şi 19 luni în instalaţiile în care bioxidul de sulf provenea din prăjirea sulfurilor metalice. Pierderile de presiune realizate cu ajutorul noilor catalizatori din seria LP, pierderi ce influenţează consumurile energetice ale instalaţiilor de acid sulfuric şi, deci, în costul acestuia, sînt indicate în mm H_2O/m de strat catalitic în tabelul 1 în care datele au fost culese de la o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 1 800 t/zi, folosind ca materie primă sulful elementar şi, respectiv, un amestec de gaze conţinînd 10,5% bioxid de sulf.

Tabelul 1

Numele stratului	Tip de catalizator	Pierdere de presiune: iniţială	după 12 luni	după 18 luni
1	LP 120	2,4	4,0	7,4
2	LP 120	2,5	2,9	2,5
3	LP 110	3,0	3,6	3,5
4	LP 110	2,7	3,3	3,6
Pierderi totale		10,6	13,8	17,0

Gradul de conversie a bioxidului de sulf în această instalaţie cu dublă absorbţie a fost de 99,8%.

În exemplele publicate pentru alte două instalaţii, pierderile de presiune nu le depăşesc pe cele prezentate.

Din datele publicate, rezultă că, în ultimii ani, s-au realizat progrese importante pe linia îmbunătăţirii formelor granulelor de catalizator de vanadiu, în vederea reducerii la maxim a pierderilor de presiune în circuitul de gaze, respectiv, a reducerii consumului energetic.

Sulphur 177/1985

M.L.

Reformarea cu abur

Un nou procedeu de reformare cu abur a fost pus la punct de societatea S. R. Martin din Anglia. Acest procedeu, cunoscut sub denumirea de reformare cu abur, termică, reduce considerabil cheltuielile de fabricare a oricărui produs obţinut. Partea principală a acestei tehnologii o constituie o instalaţie de reformare primară pusă la punct recent. Această instalaţie are o construcţie neconvenţională şi compactă şi poate fi adaptată la condiţii de lucru neobişnuit de severe, conducînd la o recuperare foarte eficientă a energiei. Un alt avantaj al acestei instalaţii este preţul mult mai mic în comparaţie cu al unei instalaţii

convenționale, deoarece căderea de presiune de-a lungul suprafeței de transfer de căldură este minimă, combustia fiind presurizată.

Nitrogen nr. 153, ian/febr, 1985, p. 32

L.B.

Fluide cu azot

Suspensie pe bază de azot

Acest produs se obține în principiu prin dispersarea unei argile într-o soluție de uree 75% și apoi prin adăugarea unei soluții de uree — azotat de amoniu (UAN). La soluția de uree se adaugă un agent de dispersare — pirofosfat tetrasodic — pentru a se asigura ca argila să treacă complet în formă de gel; conținutul de argilă al suspensiei de uree înainte de a se amesteca cu soluția de uree — azotat de amoniu este de aproximativ 30%, deși produsul final conține numai 2% argilă.

Societatea TVA a pus apoi la punct producerea suspensiei de 36—0—0 UAN. Astfel, uree solidă și azotat de amoniu au fost amestecate într-un rezervor agitat la 66°C, pentru a se obține o soluție 37%UAN, care apoi a fost răcită la 54°C. La soluția caldă, s-a adăugat atapulgită pentru a se obține un amestec care conține 1,5% argilă. Soluția este apoi pompată într-un turn cu pulverizare, pentru a se răci, prin evaporare la 41°C, și a se obține cristale în produs, ceea ce are un efect favorabil asupra gelifierii argilei. Produsul 36—0—0, după 30 zile de depozitare la 27°C, fără agitare, nu conține cristale depuse. Viscozitatea produsului este de aproximativ 250—260 cP, la 27°C, și de 600—1500 cP, la 0°C; temperatura de solidificare este de aproximativ —26 pînă la — 28°C, are o greutate specifică de 1,3 și un *p*H de 6,5—7,0.

Suspensii de uree — sulfat de amoniu

În aceeași instalație în care s-a obținut suspensia 36—0—0 UAN, societatea TVA a fabricat o suspensie 29—0—0—5S—UAS. Instalația-pilot cuprinde un reactor cu agitare, un vas intermediar, un rezervor pentru amestecarea argilei și două răcitoare. Ureea (soluție apoasă 70%), acidul sulfuric (93%), amoniacul anhidru și apa se alimentează simultan în reactor, unde se obține o suspensie de UAS care fierbe la 117°C. Această soluție este alimentată printr-un rezervor intermediar și un schimbător de căldură în vas de amestecare cu argilă, unde intră la temperatura de 54°C. Argila se adaugă la soluția de UAS într-un raport calculat astfel încît produsul final să conțină aproximativ 2% argilă. În final, amestecul este alimentat într-un turn cu pulverizare, unde este răcit la 41°C ceea ce duce la o nucleație abundentă de cristale în produs. Suspensia de UAS are o viscozitate de 400 cP, la 27°C și de 1200 cP, la 0°C, solidifică între — 26 și — 29°C, dar poate fi pompată la temperaturi apropiate de solidificare. Produsul are un *p*H de aproximativ 7.

Uree — acid sulfuric

Un alt îngrășământ lichid relativ nou este pe bază de uree — acid sulfuric și se produce prin reacția ureei și acidului sulfuric în apă $(NH_2)_2CO + H_2SO_4 \rightleftarrows \rightleftarrows (NH_2)_2COH_2SO_4$. S-au produs o serie de calități diferite, toate având *p*H-ul sub 1 și viscozitatea între 35 și 110 cP.

Tiosulfatul de amoniu — UAN

Deși soluția de uree — azotat de amoniu poate fi depozitată în condiții normale, pot surveni unele probleme în timpul iernii, din cauza separării sării, la o temperatură de 0°C. Este posibil să se scadă temperatura de separare a sării la — 18°C, prin reducerea concentrației de azot a soluției de UAN la 28%. Societatea Chemical Enterprises Inc. din Houston, Texas, a utilizat pentru diluarea soluției tiosulfat de amoniu (ATS), care este un îngrășământ lichid, clar, cu o compoziție de 12—0—0—26 S și la care temperatura de separare a sării este 5°C. Prin combinarea soluției de UAN cu cea de ATS este posibil să se obțină un îngrășământ lichid 28—0—0—5S, la care separarea sării are loc la o temperatură de — 18°C. Avantajul tratării soluției de UAN în acest fel este că produsul deși conține mai puțin azot, conține mai multe substanțe nutritive pentru plante, datorită conținutului său de sulf.

Cercetări recente au arătat că viteza de hidroliză a ureei și astfel volatilizarea azotului este redusă dacă se adaugă ATS în soluțiile de UAN. Viteza de nitrificare este, de asemenea, redusă.

Nitrogen, nr. 153, ian — febr. 1985, p. 30

L.B.

Utilizarea sulfului

Societatea Product Research and Chemical Corp. din Gledal, California, a pus la punct o serie de intermediari pe bază de polimeri care conțin sulf, care se utilizează în industria adezivilor și acoperirilor. Cunoscute sub denumirea de Permapol P-3 Polyols, intermediarii sînt dioli sau polioli polieter/tioeter, lichizi, care nu conțin solvenți și permit formarea elastomerilor solizi, a acoperirilor și a adezivilor: ei îmbunătățesc semnificativ proprietățile produselor finale.

Permapol P-3 Polyols pot fi utilizați împreună cu o gamă largă de compuși, cum sînt izocianații, melaminele și poliesterii, grupa hidroxil terminală asigurînd multe posibilități de reacție. Intermediarul este solubil în mulți solvenți organici, dar insolubil în solvenți alifatici. Prin aranjarea diferită a grupelor substituite rezultă polimeri necristalizabili cu viscozitate scăzută, ceea ce permite să se mențină posibilitatea de prelucrare cînd se adaugă diluanții.

Datorită legăturilor de tioeteri, primare, produsele obținute prin utilizarea acestor intermediari au o rezistență bună la substanțe chimice, combustibili, căldură și coroziune, în același timp aderînd bine la o varietate de substanțe și avînd o bună flexibilitate și rezistență la șoc.

Pînă acum, pentru a se obține o rezistență bună la căldură, la combustibili sau la substanțe chimice era necesar un material termorezistent rigid sau foarte reticulat, ceea ce înseamnă reducerea rezistenței la șoc, a flexibilității și a proprietăților de adeziune a materialului.

Sulphur nr. 176, ian — febr, 1985, p. 29

L.B.

Solubilitatea sulfatului de calciu

Precipitarea sulfatului de calciu din soluțiile suprasaturate poate fi prevenită prin creșterea solubilității sulfatului de calciu cu ajutorul unui nou inhibitor, pus la punct de societatea Walter Management Chemicals Ltd. din Anglia. Acest inhibitor, care este un amestec de agent de complexare pe bază de polimeri organici și inhibitori, face să crească solubilitatea de la aproximativ 2 100 la 11 000 p.p.m., la 23°C. Se pot obține și solubilități mai mari, prin adăugarea unei cantități mai mari de inhibitor.

Sulphur nr. 176, ian. — febr. 1985, p. 30

L.B.

Conversia celulozei în viscoză

Conversia celulozei în vîscoză va fi mult mai simplă și mai puțin costisitoare, dacă se utilizează un nou solvent, pus la punct de societatea Avtex Fibres din S.U.A. Acest solvent se utilizează în procesul de filare și înlătură utilizarea substanțelor, chimice, cum sînt sulfura de carbon și acidul sulfuric, necesare în procesul convențional de fabricare a mătăsii artificiale.

Sulphur nr. 176, ian. — febr. 1985, p. 30

L.B.

Îndepărtarea sulfului piritic din cărbune

Societatea North Staffordshire Polytechnic împreună cu University College Cardiff din Anglia au studiat posibilitatea utilizării unei bacterii pentru îndepărtarea sulfului piritic din cărbune. Cărbunele este pretratat cu Thiobacillus ferrooxidans înainte de treapta de flotare convențională. În acest fel, pirita devine hidrofilică și flotarea se poate realiza mult mai repede.

Sulphur nr. 176, ian. — febr. 1985, p. 30

L.B.

• cooperare - dezvoltare

În Italia, la Pantano, va intra în funcţiune o instalaţie pentru recuperarea sulfului, cu o capacitate de 13 000 t/an, a societăţii Raffineria di Roma. Instalaţia a fost proiectată de societatea daneză Comprimo. Pentru degazeificare se va utiliza procedeul Shell.

Sulphur nr. 180, sept. — oct. 1985, p. 12.

L.B.

La complexul Nea Kavali al societăţii Phosphoric Fertilizers Industries din Grecia va intra în funcţiune o nouă instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 245 000 t/an. Complexul din provincia Kavala va produce o gamă largă de îngrăşăminte utilizînd ţiţei şi gaz natural disponibile de la zăcămintele Prinos. Instalaţia de acid sulfuric va înlocui o instalaţie mai veche şi va costa aproximativ 10 mil. dolari.

Sulphur nr. 180, sept. — oct. 1985, p. 12

L.B.

În Brazilia, la Nova Lima, se va construi o nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, care va intra în funcţiune în anul 1986. Piritele, de la minele existente şi de la o nouă mină care va intra în funcţiune, vor fi utilizate pentru a se produce 200 000 t/an acid sulfuric. De asemenea, în anul 1987 va intra în funcţiune o instalaţie pentru tratarea gazelor reziduale cu o capacitate de 2 000 t/zi.

Sulphur nr. 180, sept. — oct. 1985, p. 12

L.B

Societatea Dharamsi Morarji Chemical Co. din India va construi o nouă instalaţie de superfosfat simplu şi o instalaţie de acid sulfuric la Amreli, Gujarat. Instalaţiile vor avea capacităţi de 66 000 t/an şi, respectiv, 33 000 t/an şi vor intra în funcţiune în anul 1986.

Sulphur nr. 180, sept. — oct. 1985, p. 13

L.B.

Societatea Israel Chemical Ltd. are un program de dezvoltare în valoare de 1 mrd. dolari. În cadrul acestui program, se va dezvolta capacitatea de producţie a acidului fosforic din regiunea Rotem de la 120 000 la 180 000 t/an P_2O_5 şi se va adăuga o nouă instalaţie, care va dubla această capacitate, ajungîndu-se astfel la 360 000 t/an P_2O_5. Producţia de acid sulfuric a crescut cu 100 000 t/an, ajungînd la o capacitate totală de 660 000 t/an. De asemenea, se prevede construirea unei instalaţii pentru fabricarea sulfatului de potasiu la Mishor Rotem.

Sulphur nr. 180, sept — oct. 1985, p. 13

L.B.

Societăţile Voest Alpine din Austria şi Uhde din R. F. Germania au încheiat un contract cu Chemie Linz pentru construirea unei noi instalaţii de acid azotic la Linz. Construcţia a început în anul 1985 şi va intra în funcţiune în acest an. Această instalaţie, cu o capacitate de 800 t/zi, va înlocui altă instalaţie mai veche din această regiune.

Nitrogen nr. 153, ian. — febr. 1985, p. 10

L.B.

În Turcia, societatea EGE Gubre Sanayii va reamenaja instalaţiile sale de îngrăşăminte compuse, cu o capacitate de 307 000 t/an, şi de MAP pulbere, cu o capacitate de 132 000 t/an de la Aliaga. Reamenajarea va duce la o reducere a consumului de energie şi la o creştere a capacităţii de producţie. Se va utiliza procedeul SA Cros.

Nitrogen nr. 153, ian. — febr. 1985, p. 10

L.B.

Instalaţia de producere a acidului azotic de la Billingham, Anglia, va fi gata şi va începe să producă încă în acest an. Instalaţia a costat 30 mil. lire şi are o capacitate de 330 000 t/an. Procedeul tehnologic pentru noua instalaţie va fi elaborat de societatea Grande Paroisse în colaborare cu ICI. De asemenea, societatea ICI va cheltui 2 mil. lire pentru îmbunătăţirea eficienţei celor două instalaţii „Nitram" de la Billingham şi 5 mil. lire pentru reutilarea instalaţiei de producere a ureei cu o capacitate de 330 000 t/an.

Nitrogen nr. 153, ian. — febr. 1985, p. 11

L.B.

În Nigeria se construieşte un complex de îngrăşăminte care va cuprinde o instalaţie de amoniac, cu o capacitate de 1000 t/zi, una de uree, cu o capacitate de 1500 t/zi, şi una de îngrăşăminte complexe NPK, cu o capacitate de 1 000 t/zi. Societatea Daewoo din R. P. D. Coreeană va furniza conducte, cuptoare, schimbătoare de căldură, tambure, rezervoare, pompe, compresoare şi uscătoare; de asemenea va vopsi şi va izola instalaţia şi echipamentul electric.

Nitrogen nr. 153 ian. — febr. 1985, p. 12

L.B.

În Arabia Saudită, la Jubail, se va construi o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului. Noua instalaţie va avea o capacitate de 1500 t/zi şi va intra în producţie în anul 1987, dublînd aproape capacitatea de producţie a amoniacului din această ţară. În prezent toată cantitatea de amoniac din Arabia Saudită este utilizată la producerea ureei necesare atît pe piaţa internă, cît şi pentru export.

Nitrogen nr. 153, ian. — febr. 1985, p. 13

L.B

Societatea Hemijska Industrija Pancevo din R. S.F. Iugoslavia va moderniza instalaţia de îngrăşăminte complexe NPK investind suma de 40 mil. dinari. Lucrările care includ introducerea procedeului tehnologic Krebs vor face să crească producţia cu 30% obţinîndu-se totodată o mai bună utilizare a capacităţii de 327 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 135, ian. — febr. 1985, p. 12

L·B.

În Brazilia, complexul de îngrăşăminte a societăţii Sotave Amazonia Quimica e Mineral SA va intra în funcţiune în anul 1986. El este situat lîngă portul Belem, pentru a se utiliza transportul pe apă, mult mai ieftin, ceea ce face să scadă preţul de cost al produselor. Acest complex va cuprinde 3 instalaţii: una pentru producerea DAP, MAP sau NPK cu o capacitate de 300 000 t/an, alta pentru producerea TSP sau SSP, cu o capacitate de 300 000 t/an, şi a treia pentru compactarea şi granularea clorurii de potasiu, cu o capacitate de 200 000 t/an.
Cînd complexul va lucra la întreaga capacitate, va consuma 238 000 t/an P_2O_5 acid fosforic.

Phosphorus and Potassium nr. 135, ian-febr. 1985, p. 12

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În conformitate cu prevederile planului anual de dezvoltare a economiei Uniunii Sovietice, în 1985 producția industriei chimice și petrochimice s-a prevăzut să crească cu 5%, în comparație cu anul 1984.

În cadrul industriei chimice, producția de îngrășăminte chimice s-a prevăzut să crească cu 10,6% față de anul 1984, cea de antidăunători cu 8,8%, cea de materiale plastice și rășini sintetice cu 8,6%, iar cea de sodă caustică cu 6,9%. Producția de țiței și de gaze condensate se prevăzut să atingă 628 mil. t, respectiv, cu 2 mil. t mai mult decît în anul 1984.

Producția de gaze naturale s-a prevăzut să crească în 1985 cu 8% (respectiv, cu 45 mrd. m^3) în comparație cu anul 1984, atingînd 632 mrd. m^3. Întregul spor de producție de țiței și de gaze naturale ce se realizează în acest an provine din creșterea gradului de recuperare a acestora din zăcăminte. În cursul anului 1985, s-a prevăzut să fie puse în funcțiune noi capacități de producție în industria chimică. Printre acestea, figurează și instalațiile de amoniac și de îngrășăminte complexe de la combinatele de îngrășăminte azotoase de la Togliatti și Dnieproderjinsk, precum și de la complexul de la Rozdol. În cadrul combinatului chimic de la Krasnodar și la Hardzu, în anul 1985 s-a prevăzut să se pună în funcțiune noi instalații de acid sulfuric, iar în cadrul combinatelor de la Lisiciansk și Krim, noi instalații de sodă.

De asemenea, s-a prevăzut să fie puse în funcțiune noi instalații pentru fabricarea fibrelor sintetice la Novopotolsc și la Barnaul. La Tomsk, va fi pusă în funcțiune o nouă instalație de rășini pe bază de uree, de mare capacitate.

Pentru dezvoltarea industriei de elastomeri și a industriei de prelucrare a cauciucului, se vor pune în funcțiune noi capacități de producție pentru fabricarea cauciucurilor sintetice și a anvelopelor la Erevan, Krasnoiarsk, Chimkent și Belaia Țerkev.

În industria de prelucrare a țițeiului, se vor pune în funcțiune noi instalații de reformare catalitică și de cocsare a uleiurilor reziduale, lîngă Moscova, la Lisiciansk și la Novokuibișev. În domeniul fibrelor sintetice, la Blagoveshensk se va construi un nou combinat de fibre poliesterice, alcătuit din două instalații cu o capacitate de producție de cîte 115 000 t/an fiecare, de acid tereftalic și din instalații de fabricarea fibrelor și firelor poliesterice, cu o capacitate totală de producție de 100 000 t/an. Pe aceeași platformă, se prevede construirea unei instalații de rășini poliesterice pentru flacoane, precum și o instalație pentru fabricarea de fibre poliesterice. Această mare platformă industrială care va fi pusă în funcțiune pe etape în cadrul cincinalului următor se construiește cu concursul unor firme străine.

În ceea ce privește unitățile de producție existente de polietilenteraftalat, acestea au folosit inițial ca materie primă dimetiltereftalatul, dar, pe baza cercetărilor proprii cu privire la fabricarea acidului tereftalic, se intenționează modernizarea instalațiilor de polietilentereftalat, în sensul trecerii la folosirea de acid tereftalic, în locul dimetiltereftalatului. Încă din anul 1983, pentru obținerea acidului tereftalic s-a pus în funcțiune o instalație pilot, în colaborare cu firma japoneză Hitachi.

În urma rezultatelor obținute, se va trece la modernizarea instalațiilor de fibre poliesterice existente la Svetlogorsk și Moghilev.

R. P. Chineză

În R. P. Chineză, s-a inițiat un amplu program de modernizare și dezvoltare a industriei chimice, în toate subramurile acesteia.

Printre numeroasele acțiuni nominalizate în cadrul acestui program, figurează modernizarea unei instalații de piroliză, noi capacități de producție pentru fabricarea îngrășămintelor chimice, pentru fibre poliesterice, pentru industria clorosodică, precum și o instalație de gazeificare a cărbunilor.

Astfel, în provincia Ganzu, în colaborare cu compania Kellogg s-a trecut la modernizarea unei instalații de piroliză cu o capacitate de producție de 80 000 t/an etilenă. Cu acest prilej, în instalație se va introduce procedeul Milisecond pus la punct de compania japoneză Idemitsu Tokuyama, care asigură instalației o flexibilitate mult mai mare în ceea ce privește materia primă folosită (de la benzină la motorină) și dublează în același timp și randamentul în etilenă.

În provincia Sanxi din nordul Chinei se construiește o instalație de gazeificare a cărbunelui în vederea obținerii gazului de sinteză prin procedeul Kellogg-Westinghouse. O altă instalație de gazeificare a cărbunelui brun și a pulberii de cocs se construiește la Cianghum, în colaborare cu firme japoneze. Această instalație va dispune de o capacitate de producție de 640 000 Nm^3/zi gaze de sinteză.

Pe linia valorificării gazelor naturale descoperite în zăcămintele submarine din Marea Chinei de Sud, se studiază posibilitatea realizării a patru instalații de amoniac, avînd fiecare o capacitate de producție de 1 500 t/zi fiecare.

De asemenea, instalațiile de amoniac din provincia Hunan și Habei sînt în curs de modernizare, iar alte patru instalații de amoniac vor fi supuse modernizării după terminarea primelor două.

În colaborare cu compania Davy McKee, se prevede construirea a două noi instalații pentru fabricarea fosfatului diamonic, avînd fiecare o capacitate de producție de 800 t/zi. Una din instalații se construiește la Nanjing, în provincia Jiangsu, iar cealaltă la Dalian, în provincia Liaoning.

Instalația de electroliză cu celule cu diafragmă, cu o capacitate de producție de 15 000 t/an sodă electrolitică în funcțiune la Dalian în cadrul complexului de intermediari și coloranți de sinteză din această localitate își mărește capacitatea de producție la 25 000 t/an sodă electrolitică și își modernizează echipamentele, trecînd la celule cu membrană. Această modernizare și extindere se realizează cu concursul companiei Japoneze Tokuyama-Soda.

În colaborare cu compania elvețiană Ems-Inventa, la Foshan se construiește o modernă instalație pentru fabricarea fibrelor poliesterice cu o capacitate de producție de 180 t/zi.

Creșterea productivității muncii în industria chimică din multe țări socialiste

În anul 1983, productivitatea muncii în industria chimică a crescut cu 6,6% în comparație cu anul 1982 în R. P. Bulgaria, cu 4,3% în R. D. Germană, cu 14,7% în R. P. Polonă, cu 5,2% în Uniunea Sovietică, cu 3,1% în R. S. Cehoslovacă și cu 5,9% în R. P. Ungară.

Numărul total de angajați în industria chimică în anul 1983 a fost de 89 800 în R. P. Bulgaria, 274 000 în R. D. Germană, 285 000 în R. P. Polonă, 137 000 în R. S. Cehoslovacă și 97 400 în R. P. Ungară. Aceștia reprezintă, față de numărul total de angajați în industrie, 6,8% în R. P. Bulgaria, 8,5% în R. D. Germană, 6,8% în R. P. Polonă, 5,1% în R. S. Cehoslovacă și 6,4% în R. P. Ungară.

Ponderea industriei chimice în producția industrială totală a fost în anul 1983: 8,5% în R. P. Bulgaria, 10,8% în R. D. Germană, 9,2% în R. P. Polonă, 7,3% în Uniunea Sovietică, 8,6% în R. S. Cehoslovacă și 13,8% în R. P. Ungară, iar producția industriei chimice a cunoscut în anul 1983 următoarele creșteri, față de anul 1982: R. P. Bulgaria 7,5%, R. D. Germană 8,8%, R. P. Polonă 7,8%, Uniunea Sovietică 5,5%, R. S. Cehoslovacă 3,2% și R. P. Ungară 5,2%.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Dependenţa de *p*H a proceselor de adsorbţie din soluţii apoase. Numeroase cercetări au dovedit că la procesele de adsorbţie la limita de faze solid—lichid, echilibrele reacţiilor de adsorbţie sînt modificate sensibil odată cu activitatea protonilor din faza lichidă. Dependenţa de *p*H a proceselor de adsorbţie poate avea în esenţă două cauze: influenţa *p*H-ului asupra echilibrului de disociere a substanţei adsorbite şi influenţa *p*H-ului asupra densităţii sarcinii la suprafaţa adsorbantului. Mulţi din adsorbanţi de importanţă industrială sînt acizi, respectiv baze Brönsted slabe, cu o comportare la adsorbţie diferenţiată semnificativ a celor două componente ale perechii corespondente acid bază. Autorii au obţinut valori computerizate bazate pe interpretarea IAS ale ecuaţiilor pentru izotermele de adsorbţie de tip Langmuir sau Freundlich în cazul unor sisteme conjugate acid-bază. S-a stabilit o bună concordanţă între datele calculate şi cele experimentale pe exemplul adsorbţiei *p*-nitrofenului ($pK = 7{,}15$) pe polimerul de adsorbţie Wofatit EP 61, respectiv a acidului benzoic ($pK = 4{,}19$) pe cărbune activ WI 2. (Alte concordanţe au fost stabilite anterior). Cercetări cinetice dovedesc de asemenea o sensibilitate faţă de *p*H a coeficienţilor de difuziune în cazul difuziunii la suprafaţă. Cunoaşterea dependenţei de *p*H a izotermelor de adsorbţie şi a coeficienţilor de transport, respectiv de străpungere, deschide posibilitatea ca, prin intermediul modelului de difuziune omogenă la suprafaţă, să se poată calcula în prealabil şi dinamica unor adsorbere cu pat fix în funcţie de activitatea protonilor.

KÜMMEL, R., WORCH, E. şi CONTRERAS-PEREZ, J., Chem. Tech. (Leipzig) 37, nr. 7, iul. 1985, p. 291—293.

E.B.

Difuziunea multicomponentă a carbonatului şi dicarbonatului de sodiu. Coeficienţii de difuziune ai Na_2CO_3/H_2O şi $NaHCO_3/H_2O$ au fost măsuraţi printr-o tehnică conductometrică la 25°C. La concentraţii peste 0,1 mol/l difuziunea Na_2CO_3 este tipică unui electrolit binar. La concentraţii mai joase, o proporţie importantă din carbonat difuzează ca bicarbonat şi hidroxid de sodiu produse prin hidroliză. Deoarece OH^- este mult mai mobil decît HCO_3^-, soluţiile binare Na_2CO_3/H_2O suferă o difuziune şi se separă spontan în două soluţii ternare: $Na_2CO_3 + NaOH + H_2O$, în faţa frontierei de difuziune, şi $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + H_2O$, în spatele acestei frontiere: S-a pus la punct o metodă de măsurare a coeficienţilor de difuziune în sisteme multicomponente de săruri care hidrolizează. Rezultatele pentru Na_2CO_3 concordă satisfăcător cu valorile ternare prevăzute.

LEAIST, D. G. şi NOULTY, R. A., Can J. Chem., 63, nr. 8, aug. 1985. p. 2319—2323.

T.S.

Studiu cu privire la sistemul lichid-vapori 1,3-butadienă/n-hexan. În cadrul programului de cercetări asupra oligomerizării 1,3-butadienei, autorii au efectuat un studiu cu privire la echilibrul lichid-vapori în cazul butadienei şi *n*-hexanului, folosit ca solvent. S-a luat în consideraţie un domeniu de temperaturi pornind de la temperatura ambiantă pînă la o valoare apropiată de temperatura critică a butadienei, adică 291—413 K, presiuni variind între 0,5 şi 12 atm, adică condiţii în care este condusă reacţia de oligomerizare. Concentraţiile la echilibru au fost determinate prin cromatografie de gaze. S-a observat o bună concordanţă între datele experimentale şi valorile calculate, de unde se poate conclude că, cu ajutorul teoriei lui Wilson, este posibilă prevederea condiţiilor de echilibru al sistemului butadienă-hexan pentru presiuni nu prea mari şi un domeniu de temperaturi cuprins între temperatura ambiantă şi temperatura apropiată regiunii critice.

POSIO, P., PANETTI, M. şi SARACCO, G. B., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 6, iun. 1985, p. 315—317.

E.B.

Neomogenitatea centrelor zeoliţilor. Au fost studiate proprietăţile luminescente ale unor cetone aromatice conţinute în zeolitul hidrofob silicalită. Acetofenona, benzofenona şi ß-fenilpropiofenona prezintă o fosforescenţă ce poate fi uşor decelată, în timp ce valerofenona nu este luminescentă, dar suferă o reacţie de tip Norrish II. Astfel, eşantioanele de silicalită cu valerofenonă prezintă fosforescenţă datorată acumulării acetofenonei. În cazul ß-fenilpropiofenonei, viaţa tripletului este de circa 10^5 ori mai lungă decît valoarea sa în soluţie, sugerînd restricţii conformaţionale severe. Incluziunea simultană a acetofenonei cu diferite substraturi şi studiul influenţei oxigenului arată că silicalita are cel puţin două tipuri distincte de centre.

CASAL, H. L. şi SCAIANO, J. C., Can. J. Chem., 63, nr. 6, iun. 1985, p, 1308—1314.

T.S.

Modificări fizice în $BaSO_4$ cauzate de K^+ şi Fe^{3+}. Au fost studiate efectele ionilor K^+ şi Fe^{3+}, coprecipitaţi, asupra naturii $BaSO_4$ proaspăt precipitat. Prezenţa K^+ în precipitat pare să aibă un efect pronunţat asupra caracteristicilor cristalului mărindu-i suprafaţa specifică. Măsurătorile micro-Raman arată o modificare progresivă a benzii ν_1 a SO_4^{2-} pentru precipitatele dopate cu potasiu. Se apreciază că această deplasare prezintă o apropiere lineară de frecvenţa ν_1 a K_2SO_4. Studiile de difracţie a razelor X nu indică modificări importante ale parametrilor celulei, notîndu-se schimbări ale intensităţilor relative ale modelelor de difracţie ale precipitatelor dopate cu potasiu. În limitele de concentraţie studiate, ionii Fe^{3+} nu par să provoace modificări importante în proprietăţile menţionate. Schimbările sînt interpretate ca fiind datorate formării de soluţii solide ale potasiului cu sulfatul de bariu, în timp ce fierul se adsoarbe pe suprafaţa cristalului.

HALEY, L. V., MATTIOLI, T. A. şi WILES, D. R., Can. J. Chem., 63, nr. 8, aug. 1985, p. 2290—2293.

T.S.

Despre activarea corpurilor solide anorganice. Procedee mecanice şi termice de activare dau naştere, în condiţiile respective, la corpuri solide de o înaltă reactivitate, parţial cristaline, respectiv amorfe la analiza difractometrică cu raze X. Experienţele efectuate pe sistemul model $Al_2O_3-H_2O$ a pus în evidenţă faptul că în special metoda încălzirii în şocuri de scurtă durată a hidrargilitului α-$Al(OH)_3$, duce la domenii „activate termic" de corp solid, în forma respectivă de tranziţie a Al_2O_3 cu reţeaua puternic perturbată. „Efectul de activare" constatat la sescvioxizii de aluminiu trataţi timp scurt cu şocuri termice rezultă din diferenţele dintre viteza cu care decurge pe de o parte deshidratarea, iar pe de altă parte, refacerea reţelei parţiale de anioni. În timp ce acţiunea termică de scurtă durată este suficientă pentru a îndepărta circa 75% din masa apei structurale a hidrargilitului, scheletul de bază al ionilor de oxigen rămîne ca un „tors" în esenţă neschimbat şi produce proprietăţile fizico-chimice complet modificate în comparaţie cu substanţa iniţială ale corpului solid amorf la razele X, respectiv parţial cristalin.

BOLLMANN, U., ENGELS, S., HAUPT, K., KOBELKE, J., BECKER, K. HILLE, J. şi NEIBAUER, H. D., Z. Chem., 25, nr. 8, aug. 1985, p. 273—280.

A.W.

Efectul componentelor apolare asupra echilibrului tautomeriei ceto-enolice, II. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice (densitate, viscozitate, permitivitate relativă statică, conductanţă, date de echilibru vapori-lichid) ale amestecului ciclohexanonă + ciclohexan face posibilă efectuarea calculelor privind echilibrul tautomeriei ceto-enolice. Interpretarea rezultatelor arată că, sub acţiunea ciclohexanului adăugat la ciclohexanonă, echilibrul se deplasează în direcţia conţinutului de enol, mai exact a formării complecşilor de asociaţie ceto-enol. Procesul de asociere decurge în primul rînd din scăderea momentului dipolar mediu al amestecului. Întrucît conţinutul de enol este de numai cîteva procente, procesul de asociere nu poate fi pus în evidenţă în mod univoc nici prin urmărirea vîscozităţii, nici prin cea a volumului molar, nici prin determinarea proprietăţilor termodinamice de exces, acestea nefiind influenţate decît într-o mică măsură de procesul de asociere. Caracteristicile legate de gradul de enolizare a amestecului studiat sînt descrise de un model de amestec ternar, în care componentele sînt forma cetonică puternic polară a ciclohexanonei, complexul de asociaţie ceto-enol slab polar şi ciclohexanul. În acest sistem, compoziţiile posibile sînt definite de constanta de echilibru a procesului de asociaţie ($\ln K_1 = -4{,}38$) şi de factorii de activitate ai componenţelor. Datele experimentale indică faptul că forma cetonică formează cu ciclohexanul un amestec cu deviaţia pozitivă, cu complexul de asociaţie un amestec aproape ideal, iar ciclohexanul formează cu complexul de asociaţie un amestec cu deviaţia negativă. Din studiul efectuat mai reiese că modelul prezentat într-o publicaţie anterioară a autorilor, care descrie proprietăţile dielectrice şi conductometrice ale amestecurilor de metil-etil-cetonă + ciclohexan, respectiv + *n*-heptan, descrie şi caracteristicile amestecului de ciclohexanonă + ciclohexan, dacă se introduc parametrii corespunzători; este posibil ca acest model să fie aplicabil în general la interpretarea şi calculul unor asemenea proprietăţi ale amestecurilor lichide formate din componenţe nepolare şi o cetonă.

RATKOVICS, F. şi BARATI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 7, iul. 1985, p. 296—301.

A.W.

Adsorbţia şi descompunerea metanolului pe suprafaţă de rodiu (III) acoperită cu oxigen. Studii prin spectroscopia de electroni. Autorii au studiat adsorbţia, desorbţia şi reactivitatea metanolului pe suprafaţă de Rh(III) preadsorbită cu oxigen, în condiţii de vid ultra-avansat, prin spectroscopie Auger de electroni, de pierdere de energie de electroni (în domeniul electronic) şi de desorbţie termică. Sub acţiunea oxigenului superficial, concentraţia metanolului chimisorbit a crescut, fapt indicat de creşterea pierderilor apărute la 13,7—13,9 şi 12,1—11 eV, precum şi de creşterea cantitativă a produselor de descompunere a metanolului chimisorbit, desorbţie la temperaturi mai ridicate. Experienţele autorilor au arătat că rolul oxigenului preadsorbit constă probabil în favorizarea disociaţiei CH_3OH prin formarea unei legături OH puternice, împiedicînd astfel desorbţia asociativă a metanolului. Drept rezultat creşte concentraţia superficială a grupelor metoxi legate ireversibil. În cazul concentraţiei optime de oxigen, $\theta_0 \approx 0{,}15-0{,}2$, numărul de grupe metoxi este aproape de două ori mai mare decît pe suprafaţa Rh(III) pură. Oxigenul chimisorbit a exercitat doar o acţiune stabilizantă slabă asupra acelei forme metoxi care este stabilă sub 200 K, iar peste această temperatură, grupele metoxi s-au descompus, respectiv au intrat în reacţie cu oxigenul chimisorbit, pentru a da H_2, CO, H_2O şi CO_2.

TARNÓCZI, T., BERKÓ, A. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 7, iul. 1985, p. 316—323.

A.W.

Cinetica reacţiei penicilaminei cu cistina şi disulfurile înrudite. S-au studiat reacţiile de schimb tiol/disulfură ale penicilaminei(PSH) cu cistina şi cîteva disulfuri înrudite prin rezonanţă magnetică nucleară. Reacţia are loc în două etape: PSH + RSSR $\rightleftharpoons$ PSSR + RSH, PSH + PSSR $\rightleftharpoons$ PSSP + RSH. Cinetica şi echilibrul reacţiilor PSH cu cistina au fost caracterizate pe domeniul de *p*H 5—8, în timp ce reacţiile cu disulfurile au fost studiate la *p*H neutru. Din dependenţa de *p*H a vitezei de reacţie a PSH cu cistina, speciile reactive sînt identificate ca penicilamină cu grupa amino protonată şi grupa tiol deprotonată şi cistină şi disulfura mixtă penicilamină-cisteină cu grupele amino protonate. Pentru toate disulfurile studiate, măsura în care prima reacţie are loc este de 2—3 ori mai mare decît cea prezisă de o distribuţie întîmplătoare, în timp ce a doua reacţie are loc în măsură mult mai mică decît în cazul unei distribuţii întîmplătoare. Aceasta este atribuită efectelor sterice datorate celor două grupe metil din vecinătatea sulfului din penicilamină.

THERIAULT, Y. şi RABENSTEIN, D. L., Can. J. Chem., **63**, nr. 8, aug. 1985, p. 2225—2231.

T.S.

Prezicerea vitezei de otrăvire a catalizatorilor. Otrăvirea permanentă sau reversibilă a catalizatorilor este cauzată mai ales de acţiunea compuşilor cu azot şi sulf şi a depunerilor cărbunoase. Nivelul redus al azotului în alimentarea instalaţiilor de hidrotratare provoacă o descreştere lentă şi progresivă a activităţii, pînă la atingerea unui nivel staţionar al concentraţiei de azot pe suprafaţa catalizatorului. După aceasta, diminuarea vitezei globale de dezactivare reflectă numai influenţa cocsării. Rezultatele experimentale privind modificarea activităţii catalizatorilor la cracarea cumenului, adsorbţia şi desorbţia chinolinei şi regenerarea catalizatorilor pot fi descrise de modele matematice bazate pe cinetica procesului.

KITTRELL, J. R., TAM, P. S. şi ELDRIGE, J. W., Hydroc. Process., **64**, nr. 8, aug. 1985, p. 63—67.

T.S.

Sistematica la dezvoltarea de catalizatori pentru reacţii de oxidare. Dezvoltarea catalizatorilor a fost efectuată timp îndelungat pe cale pur empirică. Odată cu progresele înregistrate la metodele fizice privitoare la analiza suprafeţelor şi la înţelegerea legăturii existente între rezultatele obţinute şi cataliză se poate dezvolta astăzi o sistematică dirijantă pentru găsirea unor catalizatori adecvaţi. Un auxiliar eficace pentru cunoaşterea parametrilor semnificativi pentru obţinerea de catalizatori, cu reducerea concomitentă a cheltuielilor pentru experimentare, este planificarea statistică a cercetărilor. Metode fizico-chimice de cercetare pot fi un suport important pentru înţelegerea modului de acţiune a unui catalizator, studii de ingineria reacţiei pe diferite tipuri de reactoare, trebuind să ocupe un loc central la dezvoltarea catalizatorului. Aprecierea tehnico-economică a unui catalizator dezvoltat este posibilă chiar în stadiul de cercetări în laborator şi decide în final aplicabilitatea acestuia în tehnică. Desigur că trecerea la scară industrială a unor indicaţii obţinute pe scară de laborator pentru obţinerea unui catalizator mai poate fi legată şi de alte probleme, care nu au fost considerate în articol. Discuţiile duse cu privire la dezvoltarea unui catalizator special au fost axate pe un exemplu concret, anume oxidarea *n*-butanului la anhidrida maleică.

SCHNEIDER, P., EMIG, G. şi HOFMANN, H., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 9, sept. 1985, p. 728—736.

E.B.

Utilizarea unui nou material din carbon fibros drept catalizator de joasă temperatură pentru reacţia de oxidare a CO la CO_2. O metodă eficientă de purificare a gazelor reziduale industriale, gazelor de eşapament ş.a., o constituie oxidarea catalitică a CO la CO_2. A fost obţinut un nou catalizator pentru oxidarea CO la temperaturi joase (20—50°C). Catalizatorul este format din fibre de carbon impregnate cu săruri ale metalelor Co, Cu, Mn, supuse apoi unui tratament termic, la temperaturi de 750—870°C, timp de 20—180 min, în mediu de aer sau gaz inert. Tehnologia de producere a catalizatorului se caracterizează prin simplitate, iar produsul obţinut este suficient de activ.

MOROZOVA, A. A., OBRUBOV, V. A., ERMOLENKO, I. N. şi SCIUKIN, V. P., J. Prikl. Him., **58**, nr. 8, aug. 1985, p. 1740—1745.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Sinteza, proprietăţile şi utilizarea în chimie analitică a dioxidului de siliciu combinat chimic cu acid hidroxamic. A fost obţinut un nou reactiv analitic, caracterizat printr-o mare capacitate de absorbţie şi separare selectivă a elementelor: Fe, Sc, Ti, Zr, Hf, Th. Sorbentul a fost preparat prin reacţia dioxidului de siliciu cu acidul alchilhidroxamic. Extracţia elementelor analizate se face din soluţii clorhidrice. A fost pusă la punct o metodă nouă de analiză, care permite determinarea Zr în prezenţa unor cantităţi de 10^4 ori mai mari de Fe, Sc şi Th.

VERTINSKAIA, T. E., KUDREAVŢEV, G. V., TIHOMIROVA, T. I. şi FADEEVA, V. I., J. Analit. Him., **40**, nr. 8, aug. 1985, p. 1387—1393.

G.G.

Fracţionarea extractelor organice din probele de ape. S-au pus la punct metode de prefracţionare bazate pe cromatografia de lichide de înaltă performanţă (HPLC) şi cromatografia pe coloană la joasă presiune (LPCC), care au fost aplicate la fracţionarea extractelor de ape. S-au făcut separări eficace folosind sisteme de solvenţi cuprinzînd hexan, tetraclorură de carbon, diclormetan şi eter ca eluanţi pe coloane de silice (HPLC) şi Florosil (LPCC). Aceasta uşurează identificarea a peste 30 compuşi formaţi mai ales din hidrocarburi alifatice şi poliaromatice, ftalaţi, fenoli şi pesticide, care provin din probele de ape. S-au obţinut fracţiuni separate pentru compuşii ale căror vîrfuri nu erau rezolvate. Prefracţionarea întîrzie degradarea rapidă a coloanelor capilare, care este provocată de injecţia eşantioanelor nefracţionate.

MOORE, R. A. şi KARASEK, F. W., Can. J. Chem., **63**, nr. 8, aug. 1985, p. 2110—2118.

T.S.

Metode radiochimice de determinare a cadmiului în cantităţi mai mici de nanograme în mediul înconjurător. Dată fiind toxicitatea ridicată a cadmiului, s-au cercetat metodele analitice de mare sensibilitate pentru determinarea cantitativă a cadmiului în mediul înconjurător. A fost pusă la punct o nouă metodă radiochimică de determinare a cadmiului, bazată pe interpolarea cadmiului cu un adaos de zinc radioactiv (^{65}Zn), cuplată cu extracţia cu o soluţie de ditizonă în cloroform. Metoda se caracterizează printr-o mare sensibilitate, permiţînd determinarea unor cantităţi de ordinul 2.10^{-11} M cadmiu în mediul înconjurător.

ŞAMAEV, V. I. TROIŢKI, D. A., J. Analit. Him., **40**, nr. 8, aug. 1985, p. 1447—1455.

G.G.

Despre utilizări mai noi ale spectroscopiei Raman (efectul Raman spontan) în analiza structurală. În introducerea articolului se expun bazele spectroscopiei Raman. Se aminteşte că, în funcţie de simetria moleculară, anumite oscilaţii apar — după cum au loc simetric sau antisimetric faţă de elementele de simetrie — numai în spectrul în IR, numai în spectrul Raman, în ambele spectre, sau deloc. Rezultă că, prin interpretarea spectrelor în IR şi Raman se pot obţine informaţii mai temeinice privind structura decît prin numai una din aceste metode. Spectroscopia în IR este preferată din cauza aparaturii necesare mai simple. Se arată însă, că, în afară de aspectele teoretice, mai există şi considerente experimentale, care recomandă pentru unele cazuri utilizarea spectroscopiei Raman. În continuare se prezintă cîteva aplicaţii tipice ale spectroscopiei Raman moderne, pe baza unor lucrări proprii ale autorilor şi a datelor din literatură. Astfel se dau exemple de analiză structurală a gazelor, lichidelor şi soluţiilor, a polimerilor şi a corpurilor solide. Se sugerează că folosirea efectului Raman este susceptibilă de perfecţionări în special în analitica corpului solid. Importanţa metodelor spectroscopice vid ultravansat (UHV) este incontestabilă, dar se pot recunoaşte unele avantaje ale metodelor de spectrocopie a oscilaţiilor şi, în special, ale spectroscopiei Raman, iar dezavantajele acesteia, cum sînt sensibilitatea relativ mai mică şi susceptibilitatea la fluorescenţă, pot fi parţial înlăturate prin alegerea condiţiilor de excitare.

REICH, P., BRZEZINKA, K. W., BUGE, H. G., PILZ, W., SPLETT, Ch, STEIGER, TH. şi WITKE, K., Z. Chem., **25**, nr. 7, iul. 1985, p. 233—240.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa procesului de cocristalizare a grafitului asupra creşterii monocristalelor de diamant în sistemul metal-carbon. S-a cercetat cristalizarea spontană a diamantului în sistemul metal-carbon, la presiuni de 4,2—4,5 G Pa, temperaturi de 1 150—1 250°C şi la durate ale procesului de 5—60 min. Drept sursă de carbon s-a utilizat grafitul policristalin pur, iar drept solvent — aliajele binare ale metalelor Ni, Mn şi Co. S-au stabilit rolul negativ pe care îl are cocristalizarea grafitului asupra cineticii procesului de cristalizare a diamantului şi măsurile tehnologice ce trebuie luate în vederea prevenirii fenomenului.

LAPTEV, V. A., POMCEALOV, A. V., BELIMENKO, L. D. şi SAMOILOVICI, M. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 8, aug. 1985, p. 1316—1320.

G.G.

Formarea de complecşi şi solvatarea $[CuCl_n]^{(2-n)+}$ în acetonitril şi N,N-dimetilformamidă. Cu ajutorul calorimetriei şi spectrofotometriei au fost studiate echilibrele de formare de complecşi între ionii de cupru (II) şi clorură, în acetonitril (conţinînd $(C_2H_5)_4NClO_4$ drept mediu ionic constant), la 25°C. Sînt discutate curbele de titrare calorimetrică şi spectrofotometrică în lumina existenţei unei serii de patru complecşi, $CuCl_n^{(2-n),+}$ unde $n = 1-4$. Au fost determinate constantele de formare, precum şi entalpiile şi entropiile de formare a acestor complecşi. Pentru elucidarea fenomenelor de solvatare a fiecărei specii de complex au fost măsurate entalpiile dizolvării cristalelor de $CuCl_2$ anhidră în AN şi DMF, au fost evaluate entalpiile de transfer ai ionilor Cu^{2+} de la apă la solvenţi aprotici, după care au fost evaluate entalpiile de transfer ai complecşilor individuali de clorură de cupru (II) de la AN la DMF din entalpiile de formare a complecşilor clorurii de cupru (II), obţinuţi în AN şi DMF, şi entalpiile de transfer al ionilor Cu^{2+} şi Cl^- de la AN la DMF. Spectrele electronice ale complecşilor individuale ai clorurii de cupru (II) au fost determinate în AN şi comparate cu cele determinate în DMF. Se sugerează că există o diferenţă între structurile complexului neutru de $CuCl_2$ solvatat în AN şi în DMF.

ISHIGURO, S., JELIAZKOVA, B. G. şi OHTAKI, H., Bull. Chim. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1749—1754.

E.B.

Sintezele şi proprietăţile unor complecşi de oxomolibden(VI), (V) şi (IV) cu ferocencarboditionat. Au fost sintetizaţi complecşii de oxomolibden (VI), (V) şi (IV) cu ferocencarboditionat $MO^{VI}O_2(S_2CC_5H_4Fe^{II}C_2H_5)_2$ (1), $Mo_2^{V}O_3(S_2CC_5H_4Fe^{II}C_5H_5)_4$ (2) şi $Mo^{IV}O(S_2CC_5H_4Fe^{II}C_5H_5)_2$ (3), care pot stabiliza stările de oxidare înaltă a atomilor de molibden. Au fost studiate spectrele în IR, proprietăţile electrochimice şi spectrele electronice ale acestor complecşi. Din spectrele în IR ale complecşilor se conclude că în soluţie are loc o disproporţionare a lui *2* în *1* şi *3*, existînd un echilibru de disproporţionare. Din voltamogramele complecşilor în CH_2Cl_2 rezultă că complecşii *1* şi *3* au două, respectiv trei, cupluri redox cvasi-reversibile, rezultate din reacţii redox în trepte ale molibdenului şi fierului: Mo(IV)/Mo(III), Mo(IV)/Mo(V) şi Fe(II)/Fe(III). Datorită disproporţionării parţiale a lui *2* în *1* şi *3*, voltamograma lui este complicată. Din spectrele electronice se deduce ca atît specia oxidată $[Mo^{VI}O_2(S_2CC_5H_4Fe^{III}C_5H_5)_2]^{2+}$, rezultată din *1*, cît şi speciile $[Mo^{V}O(S_2CC_5H_4Fe^{II}C_5H_5)_2]^{+}$ şi $[Mo^{V}O(S_2CC_5H_4Fe^{III}C_5H_5)_2]^{3+}$, rezultate prin oxidarea electrochimică a lui *3*, sînt stabile. În contrast cu instabilitatea speciile reduse, speciile oxidate electrochimic ale lui *1* şi *3* par să rezulte din proprietatea donoare de electron a ligandului ferocencarboditionat.

NAKAMOTO, M., TANAKA, şi TANAKA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1816—1820.

E.B.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Proprietățile optice și structurale ale peliculelor $Zn_xCd_{1-x}S$, obținute prin substituție în fază solidă. Compușii de tipul $A^{II}B^{IV}$ și soluțiile lor solide se utilizează larg în construcția fotorezistențelor și a fotopotențiometrelor. S-a stabilit că prin recoacere izotermică la temperatura de 400°C a sulfurii de zinc în vapori de clorură de cadmiu, se formează o soluție solidă de sulfuri de zinc și de cadmiu. Peliculele, cu formula generală $Zn_xCd_{1-x}S$ (în care $x = 0,1$) prezintă o fotosensibilitate ridicată în domeniul albastru al spectrului.

KULȘA, A. M., LOMAKO, V. M., MELLIKOV, E. I. și TIȘKOV, V. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 8, aug. 1985, p. 1286—1289.

G.G.

Interacțiunea dintre componente în soluțiile din sistemul Sn-As-Si. Sistemul Sn-As-Si are numeroase aplicații în tehnica materialelor semiconductoare. S-au cercetat densitatea și coeficienții de dilatație termică în sistemul arătat, la concentrații de 20%-atomice Si și 40%-atomice As, în intervalul temperaturilor pînă la 1 570 K. Au fost deduse ecuațiile care descriu dependența greutății specifice a soluțiilor în funcție de temperatură. S-au calculat valorile volumului molar al soluțiilor și ale volumelor molare parțiale ale componentelor în intervalul termic 1470—1570K. S-a emis o ipoteză privind caracterul interacțiunilor dintre componente.

TOMOȘIN, A. S., VOLKOV, M. P., KOJITOV, L. V. și LIPATOV, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 8, aug. 1985, p. 1282—1285.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Interacțiunea acizilor tari cu o imină conjugată. Protonarea unei baze Schiff, *trans-trans*-heptadiniliden-terț-butilamină (HBA) a fost studiată prin spectroscopie în UV și RMN. Prin utilizarea a trei acizi tari (HCl, HBr, HI) și prin înregistrarea spectrelor la temperaturi joase, s-a găsit că într-un solvent nepolar, cum este cloroformul sau $CDCl_3$, nu are loc nici un schimb de protoni între ionul iminiu și anionul halogenură. Dimpotrivă, dacă se utilizează ca solvent CD_3OH, se constată începerea unui schimb de protoni între ionul iminiu și solvent. De asemenea pentru HCl nu a putut fi observat nici un schimb protonic. Dacă se folosește acidul tricloracetic, se poate observa prezența unui schimb complet al protonului între ionul iminiu și anionul carboxilat.

BISSONNETTE, M., THANH, H. L. și VOCELLE, D., Can. J. Chem., **83**, nr. 8 aug. 1985, p. 2298—2302.

T.S.

Elucidarea structurii alcoolilor alifatici și a acizilor grași cu catena alchil ramificată, prin spectrometria de masă a alchilnicotinaților respectiv picolinil-carboxilaților lor. Au fost utilizați 20 de alcooli alifatici și acizi grași sintetici, cu catenele alchil ramificate într-un studiu prin spectrometria de masă a derivaților lor respectivi de alchil-nicotinat și 3-picolinil-carboxilat. Spectrele de masă atît ale alchil-nicotinaților cît și ale 3-picolinil-carboxilaților au furnizat informații structurale mai bune și mai concludente decît în cazul altor derivați esterici, ca de exemplu esterii metilici de acizi grași, și ca atare se pretează excelent pentru elucidarea structurii alcoolilor alifatici și acizilor grași.

BERTELSEN, O. și DINH-NGUYÊN, NG., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 9, sept. 1985 p. 336—342.

A.W

Sinteza și studiul conformațional al 1,3-oxazin-2,4-dionelor *cis*- și *trans*-substituite în poziția 3, cu scheletul condensat. Făcînd să reacționeze 2-carboxamido-1-cicloalcanoli substituiți la atomul de azot cu 1,1'-carbonildiimidazol, autorii au preparat *cis*- și *trans*-N-alchil-, N-aralchil- și N-aril-2,4--dioxo-tri- și tetrametilenperhidro-1,3-oxazine. Prin studii în IR, ^1H- și ^{13}C-RMN s-a confirmat structura acestor compuși, conformația lor inelară *cis* sau *trans*, iar prin compararea perechilor de izomeri *cis* și *trans*, conformația dominantă a izomerilor *cis* flexibili. Autorii au constatat că, analog cu 1,3-oxazin-2- și -4-onele studiate anterior, conformerul „o-inside" conținînd atomul de O nr. 1 în poziție cvasiaxială față de inelul aliciclic este cel preferat, independent de numărul atomilor din aliciclu și de scheletul mai flexibil datorat inelului oxazindionic, față de cel oxazinnonic.

PINTYE, J., FÜLÖP, F., BERNÁTH, G. și SOHÁR, P., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 7, iul. 1985, p. 301—307.

A.W.

Dehidrogenarea alcoolilor indusă de lumina vizibilă: creșterea eficienței la formarea de hidrogen prin cuplarea a doi catalizatori semiconductori. Studii recente efectuate în laboratoarele autorilor au demonstrat avantajele combinării a doi semiconductori adecvați ca o cale potențială nouă pentru a mări eficiența în procese fotocatalitice. În lucrare se arată o cale eficientă pentru dehidrogenarea unor alcooli în prezența unei dispersii de combinație de semiconductori (CdS și TiO_2), încărcat cu un catalizator redox (Pt sau RuO_2), sub iradiere cu lumină vizibilă. Au fost testați alcooli alifatici primari și secundari (metanol, etanol, izopropanol). Viteza de dezvoltare a hidrogenului descrește în ordinea menționată pentru alcooli. În afară de dihidrogen, celălalt produs major este o aldehidă (sau o cetonă, în cazul izopropanolului). S-a demonstrat că, deși CdS platinizată generează H_2 în prezența unor alcooli primari și secundari, sub iradiere cu lumină vizibilă, viteza de dezvoltare de H_2 este crescută atunci cînd TiO_2 platinizat este adăugat la CdS. Eficiența superioară a sistemului format din CdS și TiO_2/Pt este atribuită unui mecanism de transfer de electroni între particule, care conduce la o deplasare fizică vectorială a suporturilor de sarcină (electroni din banda de conductibilitate și goluri în banda de valență). Eficiența conversiei totale de energie este de 2,0%, la lungime de undă mai mare de 405 nm. Eficiența cuantică pentru producerea de H_2 este 27%.

SERPONE, N., BORGARELLO, E., PELIZZETTI, E. și BARBERI, M., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 6, iun. 1985, p. 318—324.

E.B.

Reducerea chimiselectivă a fenilcetonelor cu complecși de amino-alcooli-boran. În studii anterioare, autorii au arătat că complecșii de boran cu amino-alcooli chirali reduc cetone prochirale, cu înaltă enantioselectivitate, la alcooli optic activi, cu randamente cantitative. Pentru a aplica acești noi complecși la reduceri chimiselective au fost investigate proprietățile lor reducătoare. Complecșii, care se prepară ușor din boran și un amino-acid, în THF, permit reducerea chimiselectivă a unei cetone în prezență de compuși cu alte grupe funcționale, ca: esteri, oxime, amide, nitrile și halogenuri. Disponibilitatea lor face ca complecșii boran-amino-alcool să fie adecvați pentru o gamă largă de reacții selective. Complecșii boran-amino-alcool pe suport polimeric, care și ei se prepară cu ușurință din boran și un amino-alcool pe suport polimeric, reduc de asemenea selectiv cetonele. Aldehidele se disting de cetone numai cînd complexul pe suport polimeric este folosit ca agent reducător. Gradul de reticulare a suportului polimeric influențează nu numai chimiselectivitatea, ci și viteza reacției, ambele crescînd cu descreșterea gradului de reticulare. Separarea aldehidei, reacționate cu complexul pe suport polimeric, de cetona nereacționată se realizează cu ușurință, și în acest caz, printr-o simplă filtrare. După hidroliză se obține numai alcoolul primar corespunzător. Reactivul polimeric poate fi regenerat prin tratare cu boran și apoi reutilizat.

ITSUNO, S., WAKASUGI, T., ITO, K., HIRAO, A. și NAKAHAMA, S.' Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1669—1673.

E.B.

Intîrzierea stereoselectivă a hidrolizei alcaline a esterilor organici de către complecşi de Cu(II) cu ciclodextrina. Cuprul (II) formează un complex binuclear, Cu_2CD, cu ciclodextrina (CD), în care se pare că două perechi de grupe hidroxil de la C-2 şi C-3' secundari sînt reticulate prin puntea formată de ionul $Cu(OH^-)_2Cu$ sau $Cu(OH^-)(O^{2-})Cu$. În articol se examinează legarea şi acţiunile catalitice ale acestui complex pe substraturi organice. Complexul umple cavitatea din Cd în care este inclusă o moleculă organică. Ionii de Cu(II) sau alcoxid ai complexului par să catalizeze unele reacţii ale moleculei incluse. Ca reacţii de testare, autorii au ales hidroliza alcalină a acetaţilor de nitrofenil (NPA) şi a unor esteri înrudiţi. S-a constatat că hidroliza alcalină a *p*-NPA este complet întîrziată prin adăugarea complexului binuclear $Cu_2\alpha$-PNA. Constanta de disociere a complexului de incluziune $Cu_2\alpha$-CD cu *p*-NPA este 0,059 mmol dm^{-3}, adică a 200-a parte din cea a complexului de incluziune dintre α-CH şi *p*-NPA. Hidroliza alcalină a *o*- şi *p*-NPA este de asemenea întîrziată de complexul $Cu_2\alpha$-CD, dar în măsură mai redusă. Complexul similar $Cu_2\beta$-CD cauzează de asemenea o întîrziere a hidrolizei stereoselective a esterilor, dar stereoselectivitatea lui nu este aşa de accentuată ca la complexul $Cu_2\alpha$-CD. Pentru a caracteriza structura poziţiei de legare a $Cu_2\alpha$-Cd, au fost determinate constantele de disociere pentru complecşii de incluziune ale $Cu_2\alpha$-CD cu diferiţi alcooli şi alte substraturi organice, prin examinarea cinetică a efectului inhibitor competitiv al moleculelor asupra asocierii $Cu_2\alpha$-CD cu *p*-NPA în NaOH. S-a constatat că $Cu_2\alpha$-CD formează complecşi de incluziune stabili cu molecule similare unui disc, cum sînt cicloalcanolii, alcoolul *p*-nitrobenzilic, *p*-NPA şi *p*-NPP, datorită formei elipsoidale a cavităţii din $Cu_2\alpha$ CD în care trece macrociclul din α-CD la formarea complexului $Cu_2\alpha$-CD. Această modificare conformaţională în macrociclul de α-CD este responsabilă atît pentru legarea stereoselectivă a *p*-NPA cît şi pentru întîrzierea stereoselectivă a hidrolizei alcaline a *p*-NPA de către $Cu_2\alpha$-CD.

SAITO, K., OMURA, Y. şi MUKAI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1658—1662.

E.B.

Declorurarea policlorbenzenilor peste tetraoxid de trifier în prezenţă de solvenţi donori de hidrogen. Este prezentată o metodă eficientă pentru declorurarea policlorbenzenilor de către Fe_3O_4 în prezenţă de hexan sau ciclohexan. Cercetările au fost efectuate cu ajutorul unei tehnici cu microreactor cu pulsaţii, în domeniul de temperaturi 498—623 K. Viteze relative ale declorurării policlorbenzenilor în soluţie de hexan sau ciclohexan au fost stabilite prin cromatografie de gaze. Sînt prezentate două alternative ale mecanismului reacţiei: 1. hidrogenul este furnizat de donorul de hidrogen (solvent) înainte de declorurare; 2. scindarea legăturii C—Cl prin cataliza produsă de Fe_3O_4, cu formare de radical liber policlorfenil; 3. radicalul liber generat primeşte hidrogenul de la o moleculă donoare de hidrogen sau de pe suprafaţa lui Fe_3O_4 parţial hidrogenat. După cealaltă alternativă posibilă la etapele 2 şi 3, legătura C—Cl este scindată hidrogenolitic pe suprafaţa lui Fe_3O_4, parţial redusă, conţinînd hidrogen. Atomul de clor format în a doua etapă, 2 sau 2', poate fi legat mai strîns de suprafaţă. Formarea clorurii de fier este probabilă, dar nu a fost detectată.

CUI, X. H., NAKADA, M., YAMAGUCHI, T., FUKUSHI, S. şi HIROTA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1707—1710.

E.B.

Oxidarea anodică a ciclohexanonei pe un electrod de dioxid de plumb în soluţie apoasă de acid sulfuric. Se ştie că electrodul din dioxid de plumb este eficient pentru oxidarea anodică a unor compuşi organici. În studiul prezentat se discută comportarea dioxidului de plumb în prezenţa unor cetone alifatice. În acest scop s-a ales ca reprezentant al cetonelor ciclohexanona şi comportarea ei la oxidare a fost comparată cu cea a benzenului. Examinarea comportării s-a făcut cu ajutorul potenţiometriei cu electrod din disc rotativ şi prin analiza prin cromatografia gaz-lichid şi cromatografia de lichide de înaltă performanţă ale produselor. Au fost stabilite curbele de polarizare pentru electrodul PbO_2 rotativ, în absenţă şi în prezenţă de ciclohexanonă. S-a constatat că reacţia de oxidare anodică a ciclohexanonei în soluţie apoasă de acid sulfuric este controlată de activare şi ca ordinul de reacţie este unu în raport cu ciclohexanona şi zero în raport cu protonul. Produsul principal al reacţiei este acidul adipic. Difuziunea şi potenţialul de electrod afectează numai în mică măsură reacţia. Oxidarea ciclohexanonei are loc şi cînd electroliza se produce în soluţii tamponate cu sulfat, reactivitatea descreşte, însă simţitor cu creşterea valorilor pentru *p*H. La valori mai mari de *p*H, selectivitatea chimică a acidului adipic este considerabil suprimată, dar cea a lactonelor nu este mult schimbată. Pentru a se putea evalua eficienţa PbO_2 ca material de electrod pentru oxidarea ciclohexanonei, a fost studiată şi comportarea altor materiale ca electrozi (Pt, grafit, PtO_2/Ti şi RuO_2/Ti). S-a constatat că reactivitatea ciclohexanonei, folosind aceşti electrozi, a fost extrem de mică în comparaţie cu cea găsită la folosirea electrodului de PbO_2. Din discutarea mecanismului de reacţie se conclude că oxidarea anodică a ciclohexanonei pe PbO_2 poate fi pusă în legătură cu un transfer de electron direct sau, ca alternativă, cu o reacţie a radicalului hidroxil format la suprafaţa electrodului.

KUNAI, A., HATOH, K., HIRANO, Y., HARADA, J. şi SASAKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1717—1722.

E.B.

Un studiu comparativ al proprietăţilor superficial-active şi antimicrobiene ale unor derivaţi de aminoacizi N^{α}-lauroil-Lα,ω-dibazici. S-au studiat sistematic proprietăţile fizico-chimice, precum şi antimicrobiene ale sărurilor esterilor aminoacizilor N -lauroil-L-α,ω-dibazici conţinînd grupe a) N^{ω}-amino, b) N^{ω}-guanidino, sau c) N^{ω}-trimetil-amino. Derivaţii N^{ω}, N^{ω}, N^{ω}-trimetil-amino-acizilor au fost sintetizaţi prin reacţia esterului Nα-lauroil-L-lizinei cu un amestec de iodură de metil, bicarbonat de potasiu şi metanol. Acest amestec ternar este un mediu blînd şi eficient de cuaternizare a acestor derivaţi modificaţi de lizină.

INFANTE, M. R., MOLINERO, J., ERRA, P., JULIÁ, M. R. şi DOMINGUEZ, I.I.G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 8, aug. 1985 p. 309—313

A.W.

Sinteza, caracterizarea şi evaluarea farmacologică a unor noi 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one N-3-izoxazolil-substituite. 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-onele N-(3)-izoxazolil-substituite au fost sintetizate prin diazotarea de N-(3-R-4-R_1-5-izoxazolil)-2-aminobenzamide. Pentru aceasta, la o soluţie de N-(3-R-4-R_1-5-izoxazolil)-2-aminobenzamidă în acid acetic, răcită la 0—5°C, se adaugă, sub agitare mecanică, o soluţie apoasă de azotat de potasiu. Se continuă agitarea după care soluţia se toarnă în apă rece. Partea solidă, separată se recristalizează din etanol obţinîndu-se produsul dorit. Structura noilor compuşi obţinuţi a fost stabilită prin microanaliză şi metodă fizică. Noile benzotriazinone au fost caracterizate prin spectrele în IR care demonstrează apariţia grupei carbonil la circa 1 700 cm^{-1} şi prin spectrele de masă, care prezintă în plus faţă de molecula-ion modele tipice de fragmentare a spectrelor amintite ale 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-onelor şi a unor derivaţi ai acestora 3-substituiţi, (deşi fragmentarea iniţială implică pierderi de azot dînd specii M-28, care se consideră a fi ionul dehidro-2-oxobenzazetin şi care suferă pierderea de 28 unităţi de masă corespunzînd oxidului de carbon). O serie de pirimido-1,2,3-benzotriazine sintetizate prin diazotarea unor 2-aminofenilpirimidin-4(3H)-one au fost analizate din punct de vedere structural prin analiză elementară şi analiză spectrală constatîndu-se că există o concordanţă cu ciclizarea de 2-*o*-aminofenil-piridimin-4(3H)-one cu acid formic dînd pirimidochinazolin-4-one şi nu pirimidochinazolin-2-one izomere. Acţiunea antiinflamatoare a compuşilor obţinuţi a fost determinată biologic.

BAJARDI, M. L. Boll. Chim. Farm., **124**, nr. 2, 1985, p. 201—206.

M.M.

Izocimetidina şi analogii săi. Antihistaminice. Sinteza izocimetidinei, 2-{[2-(N'-cian-N'-metilguanidino)-etilmercapto]-metil}-1-metil-imidazol, un izomer al cimetidinei ca şi a analogilor săi (4-pirimidinone), porneşte de la 2-hidroximetil-1-imidazol (obţinut prin transformarea chimică a metilimidazolului cu paraformaldehidă la 150°C) care, prin fierbere cu cisteamin în acid bromhidric conduce la 2-[(2-aminoetilmercapto)-metil]-1-metil-imidazol; izotioureea (2-{[2-(N'-cian-S-metil-izotioureido)-etilmercapto]-metil}-1-metil-imidazol), obţinută din acest compus, prin reacţie cu metilamina dă 2-{[2-(N'-cian-N''-metil-guanidino) etilmercapto]-metil}-1-metil-imidazol (izocimetidina). Prin topirea la 145°C de 2-[(2-aminoetilmercapto)-metil]-1-metil-imidazol cu 5-benzil mercaptometil 4-pirimidinonă şi 5-butil-mercapto, 4-pirimidinonă se obţin analogii izocimetidinei, 4-pirimidinonele: 2-{2-[(1-metil-2-imidazolil)-metil mercapto]-etilamino}-5-benzil-4-pirimidinonă şi 2-{2-[(1-metil-2-imidazolil)-metilmercapto]-etilamino}-5-butil-4-pirimidinonă. Compuşii obţinuţi, testaţi din punctul de vedere al activităţii H_2- şi H_1-antagonistă, posedă valori pA_2 similare, dar o selectivitate H_2 mai mică decît analogii corespunzători ai cimetidinei, iar 2-{[2-(N'-cian-N''-metil-guanidin)-etilmercapto]-metil}-1-metil-imidazolul este mai puţin activ decît cimetidina.

von BUSCHAUER, A. şi SCHUNACK, W., Arzneim.-Forsch./Drug. Res., 35, nr. 8, aug. 1985, p. 1223—1224.

M.M.

Caracterizarea şi determinarea unui nou antibiotic monobactam: aztreonam. Noua clasă de antibiotice monobactame se caracterizează din punct de vedere structural prin prezenţa unei săruri a acidului sulfonic în poziţia 1 a ciclului β lactamic şi a unui nucleu care derivă de la acidul 3-aminobactamic. Primul compus dintre aceste noi antibiotice β-lactame monociclice, acidul 2[S-2α3β(Z)][[[1-(2-amino-4-tiazolil)-2-[(2-metil-4-oxo-1-sulfo-3-azitidinil) amino]-2-oxietiliden]amino oxi]-2-metilpropanoic, aztreonam, se analizează din punctul de vedere al caracteristicilor fizico-chimice cele mai relevante şi se determină prin cromatografie în strat subţire de înaltă performanţă. Analiza spectrală în infraroşu şi ultraviolet a aztreonamului indică prezenţa unui spectru caracteristic în regiunea ultraviolet cu un maxim la lungimea de undă de 287 ± 1 nm ($e=5{,}1\times10^3$ 1 $mol^{-1}cm^{-1}$) şi un minim la lungimea de undă de 275 ± 1 nm ($e=4{,}8\times10^3$ 1 $mol^{-1}cm^{-1}$). Cantităţi progresive de la 2 la 10 ml. conţinînd 1,027 mg aztreonam/ml într-o soluţie tampon cu $pH=7$ se aduc peste şase probe a 3 ml soluţie standard (obţinută din 50 mg acid 7-aminodesacetoxicefalosporanic în 50 ml soluţie tampon la pH 7) şi se completează fiecare la 50 ml cu soluţie tampon de pH 7. Prin injectarea soluţiilor obţinute într-un cromatograf Spectra-Physics mod. 8100 prevăzut cu o coloană de 25×0,46 cm umplută cu Li Chrosorb RP18, la o rată de curgere a fazei mobile (tampon fosfat şi acetonitril) de 1,4 mil $min.^{-1}$, o presiune de aproximativ 588,9 $kg/(2{,}54)^2$ cm^2 şi o temperatură de 25°C se obţine o reprezentare grafică a raportului dintre principalele picuri cele mai înalte faţă de concentraţia în aztreonam, sub formă de linie dreaptă, cu un coeficient de corelaţie de 0,99996. Determinarea aztreonamului în preparatele farmaceutice are loc în mod analog deoarece flacoanele conţin 1 g. din acest antibiotic, fără oricare alt excipient.

MARINI, D., BALESTRIENI, F. şi SACCHINI, A. Boll. Chim. Farm. 124, nr. 2, 1985, p. 218—225.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la modelarea echilibrului vapori-lichid al unor amestecuri cu un component asociat, cu ajutorul metodei lui Marek pentru asocierea în fază gazoasă. Din numeroasele metode pentru calcularea asocierii în fază gazoasă, autorii au ales metoda lui Marek. Ea porneşte de la faptul că în amestec se găsesc numai monomeri şi dimeri ai acidului carboxilic şi monomeri ai celui de-al doilea component. Prin rezolvarea termenului pentru factorul de corecţie la asociere a fost posibilă reducerea procedurii matematice pentru calcularea parametrilor echilibrului vapori-lichid eliminînd o iteraţie. Valabilitatea metodei a fost demonstrată pe baza de măsurători efectuate de autori pe sistemele acetat de vinil — acid acetic şi toluen — acid acetic, precum şi pe baza de date din literatură. Pentru reprezentarea dependenţei de concentraţie a coeficientului de activitate a fost aleasă relaţia NRTL. Calcularea parametrilor NRTL, şi prin aceasta a compoziţiei fazei de vapori, a fost efectuată cu ajutorul procedeului Renon. Rezultatele obţinute de autori sînt discutate în comparaţie cu indicaţiile din literatură.

MÜHLENBRUCH, M., FIGURSKI, G. şi DEPARADE, U., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 7, iul. 1985, p. 287—289.

E.B.

Determinarea parametrilor cinetici ai dizolvării şi cristalizării la efectuarea discontinuă, cvasiizotermă, a experimentelor cu ajutorul calorimetriei. Se prezintă o metodă calorimetrică discontinuă pentru determinarea parametrilor cinetici ai dizolvării şi cristalizării, într-un domeniu larg de variaţie a acestor parametri. Ea permite totodată obţinerea unor mărimi calorice, interesante pentru proiectarea pentru industrie, anume căldura procesului şi capacitatea calorică specifică a soluţiei în care are loc reacţia. Metoda a fost explicată pe baza cristalizării KCl şi $MgSO_4\cdot7H_2O$, cît şi a dizolvării NaCl. Ea necesită o aparatură relativ simplă şi un timp mai scurt în comparaţie cu metodele continue, măsurătorile efectuîndu-se direct în reactor, fără luarea prealabilă de probe. Datele obţinute pentru entalpiile de cristalizare şi de dizolvare, precum şi pentru capacităţile calorice specifice ale soluţiilor în care se produce reacţia concordă cu indicaţiile din literatură.

KÖNIG, A., KÖNIG, A. şi EMONS, H.-H., Chem. Tech. (Leipzig), nr. 7, iul. 1985, p. 283—286.

E.B.

Microfiltrarea unor zemuri de fermentaţie. Microfiltrarea unor zemuri de fermentare reprezintă un procedeu modern de prelucrare a biotehnologiei. Pentru acesta se folosesc membrane, direcţia de curgere a lichidului ce trebuie filtrat fiind paralelă cu suprafaţa membranei. Tehnica permite prelucrarea unor zemuri de fermentare cu un conţinut de solide chiar pînă la 15%. Procedeul este bazat pe tehnica curentului transversal (Crossflow). În cazul componentelor intercelulare, celulele pot fi îmbogăţite prin această tehnică înainte de dezagregarea lor. La componente extracelulare, separarea acestora de celule se face prin membrana de microfiltrare. Totodată are loc şi separarea produselor extracelulare de solidele din mediul nutritiv. Limita dintre microfiltrarea şi ultrafiltrarea nu este netă, ea depinzînd de substanţa permeantă cît şi de materialul din care este confecţionată membrana. În articol sînt arătatepr incipiile microfiltrării şi ale diafiltrării, precum şi cele mai importante probleme care se ivesc la microfiltrare. Sînt discutate obiectivele principale care trebuie urmărite la optimizarea microfiltrării: un înalt flux specific de permeat, pentru menţinerea mică a suprafeţei membranei şi a costurilor mici de investiţii; o reţenţie aproape de zero; o pierdere de enzimă limitată la cîteva procente cu ajutorul diafiltrării; costuri de energie care să oglindească economicitatea procedeului.

RÄHSE, W. şi CARDUCK, F.-J., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 9, sept. 1985, p. 747—753.

E.B.

Metodologia de calcul şi alegerea parametrilor optimi ai unui absorber pentru purificarea gazelor de H_2S şi CO_2 cu o soluţie de monoetanolamină. Dată fiind extinderea industrială actuală a procesului de absorbţie a H_2S şi CO_2 cu monoetanolamină, s-au studiat parametrii acestui proces, efectuat într-un absorber industrial cu grile verticale de catalizator. Cu ajutorul unui calculator a fost determinată metodologia de calcul a reactorului, s-au elaborat algoritmul şi programul pentru calcule de proiectare. Metodologia propusă duce la creşterea eficienţei economice a absorberelor de tipul cercetat.

GRIGORIAN, L. G., BARAEV, O.U., SOKOLOV, V. N. şi BOCIKAERVA, V. G., J. Prikl. Him., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 1818—1825.

G.G.

Schimbătoare de căldură. Activitatea practică de proiectare şi exploatare furnizează o serie de reguli privind dimensionarea schimbătoarelor şi a sistemelor de schimbătoare de căldură. Lucrarea cuprinde regulile de bază pentru alegerea şi predimensionarea schimbătoarelor, stabilirea numărului de treceri, recircularea materialelor. Sînt indicate limitele uzual admise pentru vitezele agentului termic şi fluidului, secţiunile libere ale şicanelor şi racordurilor, calculul căderilor de presiune şi instalarea corectă a schimbătoarelor. Supradimensionarea în vederea compensării efectelor murdăririi suprafeţei trebuie limitată mai ales în cazul seriilor de schimbătoare. Informaţiile prezentate, însoţite de exemplificări, pot fi folosite în programe de calcul sau nomograme.

GOYAL, O. P., Hydroc. Process., **64**, nr. 8, aug. 1985. p. 55—60.

T.S.

Instalaţii Claus. Producerea sulfului prin oxidarea în fază gazoasă a H_2S cu SO_2 este aplicată în instalaţiile Claus. Reacţia are loc atît necatalitic cît şi catalitic. De obicei, reactorul termic este urmat de două sau mai multe reactoare catalitice. Raportul molar al reactanţilor este controlat prin cantitatea de H_2S din flux, care este oxidat cu aer la SO_2. Condiţiile de desfăşurare a combustiei sînt stabilite în funcţie de natura gazelor prelucrate, concentraţia în H_2S şi în alţi compuşi prezenţi (NH_3, hidrocarburi, cianuri, mercaptani). În articol se prezintă factorii luaţi în consideraţie la proiectarea instalaţiilor pentru combustie, răcirea gazelor şi condensarea sulfului, precum şi pentru preîncălzirea alimentării şi incinerarea gazelor de purjare. Sînt discutate de asemenea unele aspecte mecanice ale principalelor utilaje (cuptorul de reacţie, generatorul de abur-recuperator, condensatoarele de sulf, reactoarele catalitice şi incineratorul).

PARNELL, C. D., Hydroc. Process., **64**, nr. 9, sept. 1985, p. 114—118.

T.S.

Coloane cu bule — stadiu prezent de cunoştinţe şi tendinţe de dezvoltare. Proiectarea cît şi alegerea domeniilor optime de funcţionare ale unor reactoare cu coloane cu bule pot fi realizate numai pe baza de modele matematice adecvate. Dar un design „a-priori" este posibil numai în cazul unor probleme simple. Datorită situaţiilor hidrodinamice complexe în reactoarele cu coloane cu mai multe faze şi a sensibilităţii lor faţă de proprietăţile materialelor, nu se poate renunţa la cercetări pe scară de laborator şi de industrie. Numai combinarea simulărilor pe bază de modele matematice cu experimentări dirijate adecvat poate conduce la o rezolvare cît se poate de rapidă a sarcinii de proiectare. În articol sînt discutate aspecte teoretice cu privire la proiectarea şi descrierea matematică ale reactoarelor cu coloană cu bule, concepţii modelare hidrodinamice, cît şi rezultate ale teoriei turbulenţei şi influenţei ei posibile asupra dezvoltării unor noi şi eficiente modele de reactoare pentru coloane cu bule.

DECKWER, W.-D. şi SCHUMPE, A., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 9, sept. 1985, p. 754—767.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa materiei prime iniţiale şi a condiţiilor de lucru asupra formării grafitului sintetic. Electrozii grafitaţi, al căror component principal îl constituie grafitul sintetic, se fabrică din cocs de cărbune sau cocs de petrol, folosind drept liant smoala de cărbune. Cercetarea procesului industrial de grafitizare a arătat că gradul de grafitizare a produselor finite este influenţat în mod hotărîtor de compoziţia chimică şi structura materiilor prime iniţiale. Folosind cocs de compoziţie variabilă, nu se pot obţine electrozi cu un grad de grafitizare similar. Gradul de grafitizare poate fi corelat cu conţinutul de sulf din materiile prime. Grafitizarea negrului de fum este condiţionată de temperatura de fabricare şi de mecanismul de formare a acestuia.

KOKURIN, A. D., PONOMAREVA, S. K., SOLOVEICIK, E. I. ş.a., J. Prikl. Him., **58**, nr. 8, aug. 1985, p. 1827—1831.

G.G.

Dezvoltarea unor materiale compuse cu carbură de siliciu. Materialele cu carbură de siliciu, cele mai importante din punct de vedere tehnologic, adecvate şi pentru fabricarea industrială, sînt ceramicele cu SiC legate prin reacţie. Deoarece valorile pentru rezistenţa la îndoire sînt mici în comparaţie cu cele pentru corpurile presate la cald şi că şi comportarea la rupere prin casanţă nu este satisfăcătoare pentru aplicaţii în tehnică, s-a încercat îmbunătăţirea acestor proprietăţi mecanice critice prin întărire cu ajutorul unor fibre. În cazul cînd un tratament termic în timpul fabricării materialelor compuse cu SiC legate prin reacţie are o acţiune nefavorabilă asupra componentului de întărire (fibre), metodele speciale, existente în parte încă în stadiu de cercetare fundamentală, de impregnare chimică în fază gazoasă (chemical vapour impregnation, CVI) şi de impregnare cu policarbosilani (PCS) reprezintă alternative promiţătoare pentru obţinerea de materiale cu SiC întărite cu fibre (Composite). Scopul principal al unei asemenea întăriri prin fibre este mărirea rezistenţei unui material izotrop, omogen, care reprezintă matricea în interiorul materialului compus. Proprietăţile unei combinaţii fibră/matrice sînt determinate de proprietăţile mecanice ale însăşi componentelor şi de gradul de interacţiuni între fibre şi matrice. În articol sînt discutate ca aspecte ale problemei: fibrele anorganice cu modul mare pentru întărirea carburii de siliciu, obţinerea de materiale compuse cu SiC (prin impregnare chimică în fază gazoasă a substraturilor de fibre şi prin sinterizare prin reacţie a materialelor compuse cu matrice de carbon, precum şi obţinerea de materiale compuse cu SiC prin impregnare în fază lichidă cu compuşi organosilicici, urmată de descompunere pe cale termică la SiC), proprietăţile unor materiale compuse cu SiC (materiale compuse cu SiC întărite cu fibre, pe bază de separare chimică, în fază gazoasă, a straturilor protectoare depuse, obţinerea de materiale cu SiC legate prin reacţie, întărite cu fibre, prin impregnare cu topitură de siliciu, comportarea termică la întindere a materialelor compuse cu SiC legate prin reacţie, întărite prin fibre). Sînt prezentate rezultate experimentale obţinute, care permit o alegere a combinaţiilor fibre/matrice adecvate.

FITZER, E., FRITZ, W. şi GADOW, R., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 9, sept. 1985, p. 737—746.

E.B.

Stadiul şi tendinţe de dezvoltare la obţinerea clorului pe cale electrochimică. Producţia mondială de clor pare să fie actualmente de circa 33 mil. t/a, iar capacităţile de producţie se situează la circa 45 mil. t/a. Clorul se obţine aproape exclusiv prin electroliza soluţiilor apoase de cloruri alcaline. Se aşteaptă că şi în viitorii ani, clorul va fi produs pe această cale. În articol se discută diferite probleme energetice legate de electroliza clorurii alcaline şi procedeele acestei electrolize: procedeul cu mercur, procedeul cu diafragmă şi procedeul cu membrană, accentul fiind pus pe acest din urmă procedeu, a cărui tehnologie a înregistrat o dezvoltare vertiginoasă în ultimii ani. În final se prezintă dezvoltarea înregistrată la materialele folosite pentru electrozi.

HOFMANN, H., SEIDEL, H. şi MÖBIUS, A., Chem. Tech. (Leipzig). **37**, nr. 7, iul. 1985, p. 278—282.

E.B.

Stadiul actual al decolorării în procesul de rafinare a uleiurilor vegetale şi grăsimilor animale. În ultima decadă, utilizarea pămîntului decolorant în procesul de rafinare a uleiurilor vegetale şi grăsimilor a înregistrat o schimbare. Datorită unor procedee îmbunătăţite de obţinere a uleiului din seminţe oleaginoase şi utilizării crescînde a neutralizării distilative, ponderea utilizării pămîntului decolorant cade tot mai puţin pe acţiunea de decolorare. În schimb, pentru îndepărtarea clorofilei şi a impurităţilor reziduale (substanţe mucilaginoase, săpunuri etc.) este necesară utilizarea pămînturilor decolorante. Pe baza cîtorva exemple se prezintă eficienţa diferitelor pămînturi decolorante la îndepărtarea impurităţilor corespunzătoare din uleiurile vegetale şi grăsimi.

EICKE, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 9, sept. 1985, p. 355—359.

A.W.

MEDICAMENTE

Comparare de metode de dizolvare in vitro. Eliberarea de molsidomin din comprimatele de Corvaton a fost analizată comparativ, in vitro, prin două metode: o metodă cu o celulă prin care trece fluxul (la 100 ml flux/h) şi metoda cu un aparat cu cupe (50 rotaţii/min), utilizîndu-se în ambele cazuri aceeaşi cantitate de principiu activ. Cantităţile de substanţă activă dizolvate la fiecare timp de măsurare sînt cumulative în cazul metodei cu celulă prin care trece fluxul. Dizolvarea este considerabil mai rapidă în cazul metodei care foloseşte aparatul cu cupe. Deşi cantităţile dizolvate (95,5% pentru metoda aparatului cu cupe şi 96,2% pentru cea cu celulă prin care trece fluxul) sînt similare, curbele de eliberare nu sînt standardizate. Pentru fiecare valoare obţinută cu prima metodă, acelaşi procent de valoare este localizat pe curba de eliberare din cea de-a doua metodă, În acest scop, curba de dizolvare în ultimul caz este interpolată (liniar). Timpii la care valorile de eliberare sînt aceleaşi în cazul fiecărei curbe sînt reprezentaţi grafic, comparativ. Relaţiile dintre doi timpi se descriu printr-o linie dreaptă cu o înclinare de 5,7 (min/min) pornind prin punctul de origină. Relaţia liniară poate fi exprimată prin următoarea cale de transformare: $t_{flux\ prin} = 0 + 5{,}7\ t_{cupe}$ (min). Fiecare valoare în cazul metodei aparatului cu cupe, la timpul de măsurare, se multiplică printr-un factor (în acest caz 5,7) şi valoarea procentuală corespunzătoare este reprezentată grafic faţă de timpul de măsurare transformat. Curbele de dizolvare obţinute în acest mod, practic, ar trebui să fie identice cu cantitatea stabilită prin relaţia liniară. Al doilea procedeu pentru testarea comparabilităţii se bazează pe media calculată numeric şi variaţia timpilor de dizolvare. Corelarea grafică a timpilor de eliberare cu aceleaşi cantităţi de substanţă activă dizolvată şi media timpilor de dizolvare calculată numeric în cazul celor două metode aplicate dovedesc rezultate aproape identice.

VOEGELE, D., BROCKMEIER, D. ş.a., Drugs Made in Germany, **28**, nr. 3, 1985, p. 139—149.

M.M

Caracterizarea sarcinii electrostatice în pulberile farmaceutice. Avînd în vedere că electricitatea statică creează un număr de probleme în fabricaţia preparatelor farmaceutice (între care în primul rînd se înscrie faptul că sarcina produsă prin această electricitate poate constitui o cauză de explozie, în special în procesul care implică lichide volatile, cum ar fi alcoolul) se descrie şi se evaluează un procedeu de măsurare a sarcinii electrostatice în pulberile farmaceutice. Pentru experimentări au fost selectaţi Avicel PH-101 şi trisilicat de magneziu stocaţi în saci de polietilenă. Înainte de fiecare încercare se testează zece probe din cantitate, cîntărite pe hîrtie de filtru. Aceasta serveşte drept pîlnie pentru aducerea materialului într-o sursă statică. Sarcina se măsoară cu un electrometru Keithly conectat la sursă şi se analizează influenţa mărimii probei asupra sarcinii electrostatice măsurate, manifestată de cele două substanţe. Rezultatele obţinute scot în evidenţă faptul că în ambele cazuri viteza şi extinderea sarcinii electrostatice depinde de greutatea probei. Din cele două materiale evaluate, Avicel PH-101 se pare că deţine mai multă sarcină pe unitatea de greutate de probă.

REIS, E. G., BIERLY, N. J. şi SCHWARTZ, B. J., Am. J. Pharm. **156**, oct.-dec. 1984, p. 100—105.

M.M.

PETROCHIMIE

Acid fumaric din n-butan. Acidul fumaric, folosit iniţial pentru producerea răşinilor poliesterice nesaturate, a fost înlocuit de anhidrida maleică din raţiuni economice. În reacţia de policondensare, utilizarea acidului fumaric ca materie primă duce la obţinerea unui material cu o structură mai omogenă (mai puţin ramificată), răşinile produse avînd proprietăţi chimice şi mecanice uniforme şi reproductibile. În noul proces de obţinere a acidului fumaric direct din *n*-butan se elimină faza de recuperare şi purificare a anhidridei maleice, iar soluţia mamă de la cristalizarea acidului fumaric este recirculată practic complet. Reducerea preţului de obţinere a acidului fumaric şi utilizarea avantajoasă a acestuia la polimerizare relansează competiţia dintre cele două materii prime.

DI CIO, A. şi VERDE, L., Hydroc. Process., **64**, nr. 8, aug. 1985, p. 68—70.

T.S.

Alchilarea cu H_2SO_4 sau HF. Acidul sulfuric şi acidul fluorhidric sînt în competiţie de mulţi ani în alchilarea catalitică, la transformarea olefinelor inferioare în benzine. În ambele cazuri, produsul alchilat este adaos pentru benzinele fără plumb, deoarece are cifră octanică ridicată. Compararea celor două procese nu conduce la un avantaj absolut al unuia dintre ele, factorii care influenţează alegerea procesului fiind: alimentarea cu propenă sau butenă, costul utilităţilor pe platformă, costul şi disponibilitatea materiilor prime şi valoarea produselor. Baza de comparaţie a celor două procese trebuie să cuprindă valoarea investiţiei, cheltuielile de operare, calitatea produsului, cheltuielile de întreţinere şi problemele de siguranţă în exploatare şi protecţie a mediului. Pornind de la aceste considerente, lucrarea prezintă cele două procese de alchilare.

CHAPIN, L. E., LIOLIOS, G. C. şi ROBERTSON, T. M., Hydroc. Process, **64**, nr. 9, sept. 1985, p. 67—71.

T.S.

COROZIUNE

Studii cu microscopul electronic privind influenţa pigmentului asupra degradării straturilor din răşină alchidică. După patru săptămîni de testare a probelor acoperite cu răşină alchidică în boxa de expunere la intemperii (iradiere cu UV şi umezire intermitentă) au putut fi trase concluzii utilizînd imagini obţinute prin microscopie electronică cu baleiaj cu privire la influenţa pigmentului asupra deteriorării stratului acoperitor. Prin numărarea punctelor de deteriorare s-a obţinut o viteză de disitrugere a ariei totale (1% $\hat{=}$ o deteriorare slabă a liantului, pînă la 55% $\hat{=}$ o influenţă foarte puternică a pigmentului). Acest interval este divizat în şase nivele de deteriorare, care servesc drept standarde de comparaţie. Urmărirea pierderilor de masă a probelor în condiţii identice permite evaluarea factorilor ce influenţează viteza de deteriorare şi indică o deteriorare internă a stratului acoperitor.

KAISER, W.-D. şi PETER, I., Korrosion, **16**, nr. 4, 1985, p. 183—192.

A.W.

Contribuţie la comportarea platbandei de oţel acoperită cu aluminiu. Epruvete confecţionate din platbandă de oţel aluminizată cu un strat acoperitor din Al—Si de 25 μm au fost încălzite în aer la 300—1000°C. Modificările intervenite (creşterea de masă, formarea de fisuri şi mustăţi), drept rezultat al oxidării, şi formarea de faze (începînd de la 500°C formarea fazei friabile de Fe_2Al_5, de la 600°C cea a fazei friabile de cristale mixte de α-Fe îmbogăţite în Si şi Fe_3AlC_x) au fost caracterizate prin metode termogravimetrice, metalografice (LIMI şi REM), prin microscopie electronică cu baleiaj prin analiză cu fascicul de electroni (ESMA) şi prin teste de încovoiere. Temperatura limită pentru utilizarea acestui material în exploatare continuă poate fi indicată ca fiind 400°C.

LANGE, D., SCHULTHEISS, P. ALTENBURGER, S., FRITSCHE G. şi NESTLER, C.-G., Korrosion, **16**, nr. 4, 1985 p. 205—220.

A.W

Determinarea vitezei de coroziune prin măsurarea rezistenţei de polarizare. După prezentarea corelaţiei teoretice dintre densitatea curentului de coroziune, i_{cor} şi rezistenţa de coroziune, R_p ($i_{cor} = B/R_p$) sînt descrise şi interpretate determinarea constantei B şi a conductivităţii

electrice mici a electrolitului, măsurători de rezistenţă de polarizare obţinute cu o sondă de construcţie specială, cu doi electrozi, în apă, fără şi cu aditiv (inhibitor $NaClO_4$), la 25—60°C. La confecţionarea sondei şi tratamentul iniţial al suprafeţei electrozilor trebuie respectate anumite condiţii (prevenirea fisurării corosive, posibilă altfel). Constanta B a fost calculată din cantitatea de fier trecută în soluţie.

ANDRZEJACZEK, B. I. şi KUBIK, B., Korrosion, **16**, nr. 4, 1985, p. 193—204.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Procedee pentru reducerea emisiunilor de NO_x în gaze de ardere. La arderea unor suporturi de energie rezultă, prin diferite mecanisme, oxizii de azot NO şi NO_2, însemnate rezumativ NO_x. Deoarece echilibrul termodinamic $NO + 1/2O_2 = NO_2$, la temperaturi peste 650°C, este situat spre stînga, în procesele de ardere se emite preponderent NO. Pentru scăderea emisiunilor de NO_x se poate interveni în procesul de ardere (aşa-numitele măsuri primare), fie prin coborîrea temperaturii de ardere, fie prin scurtarea duratei de şedere la temperaturi mai ridicate. Un alt obiectiv pentru luare de măsuri este gazul de ardere, din care NO_x conţinut este separat sau transformat în substanţe nedăunătoare (aşa-numitele măsuri secundare), ceea ce se realizează fie prin îndepărtarea de NO din gazul de ardere reducîndu-l la N_2, fie prin oxidarea lui şi separarea de azotit/azotat pentru îngrăşăminte comericale. În articol sînt descrise diferite procedee pentru micşorarea emisiunilor de NO_x din gaze de ardere, atît pe cale umedă (bazate pe absorbţie/reducere, oxidare/absorbţie/reducere, oxidare/absorbţie), cît şi pe cale uscată (îndepărarea selectivă de NO_x, procedee cu catalizatori pe bază de TiO_2, cu catalizatori pe bază de oxid de fier, cu catalizatori zeolitici, anumite tehnologii SCR = „Selective Catalytic Reduction"), precum şi procedee necatalitice. Din multitudinea de procedee pentru îndepărtarea, simultană de NO_x şi SO_2 din gaze de ardere, pe cale uscată, au fost alese cîteva exemplificatoare (procedeul cercetării la exploatări miniere, procedeul Shell-FGT = „Flue Gas Treating", procedeul Resonox, procedeul cu fascicul de electroni). Sînt discutate diverse perpsective pentru viitor.

SCHROD, M., SEMEL, J. şi STEINER, R., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr.9' sept. 1985, p. 717—727.

E.B.

DIVERSE

Carburanţi sintetici. Olefinele inferioare pot fi transformate în carburanţi similari produselor petroliere prin procesul pus la punct de firma Mobil. Acest proces, în stadiu de comercializare, este bazat pe un zeolit sintetic unic, a cărui configuraţie oligomerizează selectiv olefinele inferioare la izoolefine. Acestea, după hidrogenare, au o cifră octanică ridicată pe domeniul de fierbere a benzinei, iar în domeniul carburantului Diesel, o cifră cetanică mare. Procesul este flexibil, putînd produce benzină, carburant pentru aviaţie sau Diesel în funcţie de solicitările pieţei. Deşi a fost proiectat iniţial să prelucreze propenă şi butenă, procesul este aplicabil unui domeniu larg de fluxuri de alimentare, de la etenă la olefine cu puncte de fierbere peste 200°C, provenite de la cracarea catalitică, produse industriale secundare sau fracţiuni C_3-C_4 de la cracarea catalitică în pat fluidizat.

TABAK, S. şi KRAMBECK, F., Hydroc. Process., **64**, nr. 9, sept. 1985 p. 73—74.

T.S.

Utilizarea cutiilor din tablă cositorită pentru produse în formă de aerosoli. Numai în Europa se fabrică anual peste două miliarde de cutii pentru aerosoli din tablă albă. Numărul total de ambalaje pentru aerosoli în Europa (inclusiv din alte materiale, ca aluminiul, sticla etc.) depăşeşte trei miliarde. Numărul tipurilor pe bază de produse în formă de spray este de aproximativ 100; acest număr trebuie înmultit cu cel al variantelor de reţete folosite de diverşii producători. În fiecare an apar pe piaţă peste zece tipuri noi sau reformulate de produse. Aceste cifre reflectă multitudinea de activităţi de cercetare şi dezvoltare prvind cutiile pentru produsele în formă de aerosoli. Proprietăţile chimice şi fizice ale cutiilor din tablă cositorită permit o utilizare largă a lor, în pofida gamei largi de variaţie a reţetelor pentru produsele de umplere. O condiţie hotărîtoare a acestei utilizări este comportarea de regulă anodică a stratului de cositor, independent de porozitate sau de stratul de lac interior. Se arată ce parametri de detaliu ai tablei cositorite sînt de importanţă, aceştia fiind confruntaţi cu caracteristicile produsului de umplere. Se tratează mecanismele de acţionare a inhibitorilor folosiţi în reţetele de aerosoli, acestea conducînd la problemele de evaluare a metodelor de cercetare şi la criteriile de control.

WILHELM, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **111** (81), partea I: nr. 13, 19 aug. 1985 p. 391—394; partea II: nr. 14, 5 sept. 1985 p. 421—424

A.W

Materiale vitrocristaline cu conţinut de oxid de bor, pentru utilizări în microelectronică. Pe baza exemplului studiului materialelor dielectrice vitro cristaline şi al materialelor compuse (compozite) vitroase pentru lipit se deduce că se pot obţine proprietăţi termice şi dielectrice relevante sub aspect tehnic prin materiale ceramice sticloase cu conţinut de oxid de bor. Influenţarea acestor proprietăţi are loc înainte de toate prin fazele dominante cristaline şi sticloase reziduale din ceramica vitroasă. În legătură cu aceasta s-au studiat atît principiul cristalizării dirijate a fazelor cristaline similare perowskitului din faza vitroasă, cît şi sinteza materialelor compuse vitroase prin includerea unor substanţe de umplutură indicate în matricea de sticlă. Dacă materialele compuse vitroase pentru lipit îşi găsesc utilizarea în microelectronică pentru capsularea circuitelor cu un înalt grad de integrare, studiile privind materialele dielectrice vitrocristaline reprezintă o cale nouă de soluţionare.

KIRSCH, M., HÜBERT, TH., BANACH, U. şi KLEINKE, H., Z. Chem., **25**, nr. 8, aug. 1985, p. 280—286.

A.W.

Ceruri pentru etanşarea interioară a betoanelor. Rezistenţa la cloruri a betonului este mărită în mod esenţial prin etanşarea internă a betonului cu ceară, aşa încît avarierea prin coroziune a oţelului de armare poate fi redusă şi se poate preveni despicarea datorită sării de îngheţ şi dezgheţ. Posibilităţi de aplicare a etanşării interne sînt oferite în construcţia de poduri, în producţia de prefabricate de beton şi în domeniul apelor reziduale. Rezultate ale unor teste recente arată că etanşarea internă a betonului duce la o creştere a stabilităţii la sulfaţi.

WILDGRUBER, I., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 8, aug. 1985, p. 327—331.

A.W.

Decelarea şi identificarea grăsimilor arheologice. În comparaţie cu chimia alimentară, sarcinile speciale ale decelării grăsimilor în descoperirile arheologice constau în luarea în consideraţie a modificărilor posibile ale catenelor de acizi graşi în urma şederii în pămînt. Totuşi, nu este neapărat necesar să apară modificări în compoziţia procentuală. Există suficiente exemple, mai ales de oase în care cantitatea totală de grăsimi este considerabil redusă, dar reziduul pare alterat în mod nesemnificativ. În cazul alterării, o posibilitate de soluţionare poate fi întrevăzută pe baze empirice, din două direcţii. După una din direcţii, esteri metilici de acizi graşi puri şi grăsimi recente sînt expuşi acţiunii mediului înconjurător natural; după un timp se analizează modificările intervenite. Dat fiind că, datorită perioadei de timp relativ scurte se pot sesiza numai schimbări introductive, se pleacă din direcţia cealaltă: la descoperirile arheologice, timpul disponibil pentru modificări a fost desigur suficient de lung; din obiecte identificate de arheobotanist ca seminţe ale unor anumite plante sau de arheozoolog ca oase ale unor anumite animale, se extrag grăsimile şi se compară cu grăsimi recente. Căile de conversie devin vizibile mai ales prin clasificarea descoperirilor în raport cu vîrsta lor.

ROTTLÄNDER, R.C.A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 8, aug. 1985, p. 314—317.

A.W.

(Urmare din nr. 11/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

92. Metilterţiarbutileterul

92a. Procedeul Arco Technology

Acest procedeu permite obţinerea metilterţiarbutiletilerului (MTBE), folosit ca înlocuitor al tetraetilplumbului în adaos la benzine pentru a îmbunătăţi proprietăţile antidetonante ale acestora.

Obţinerea metilterţiarbutileterului constă dintr-o reacţie selectivă de combinare a metanolului cu izobutilena, dintr-un amestec de fracţiuni C_4, permiţînd, simultan, separarea selectivă şi, respectiv, recuperarea 1-butenei dintr-un amestec de olefine C_4. Ca materie primă se foloseşte amestecul de butilene de la instalaţiile de piroliză.

Reacţia dintre metanol şi izobutilenă are loc în fază lichidă în prezenţa unui catalizator în pat fix. Catalizatorul este o răşină schimbătoare de ioni.

Cei doi reactanţi (metanolul şi fracţiunea de olefine C_4) se introduc în proporţii controlate în reactor. Întrucît reacţia este exotermă, temperatura trebuie riguros controlată, pentru a evita formarea diizobutilenei.

Existenţa apei în materiile prime folosite duce la formarea de alcool butilic terţiar, aşa încît cantitatea de apă existentă în materia primă trebuie controlată. Dacă se urmăreşte utilizarea metilterţiarbutileterului ca adaos la benzină, butanolul terţiar rezultat ca subprodus nu deranjează, întrucît şi acest produs are un indice octanic ridicat.

Produsele rezultate din reactor sînt trimise la o coloană de debutanizare, în care se separă metilterţiarbutileterul format de metanol şi 1-butenă. Din amestecul de butilenă-metanol, acesta din urmă se separă cu ajutorul unei a doua coloane, astfel încît conţinutul în metanol al 1-butenei să nu depăşească 10 p.p.m. Metanolul este reintrodus în reactor. Fracţiunea lichidă ce se separă din coloana de debutanizare pe la baza acesteia, conţinînd metilterţiarbutileter, nu mai necesită nici o purificare.

Gradul de conversie al izobutilenei variază între 90–99%, în funcţie de parametrii la care a fost proiectată instalaţia, iar metilterţiarbutileterul rezultat are o puritate de minim 99%, restul fiind mici cantităţi de alcool butilic terţiar şi diizobutilenă.

În cazul folosirii ca materie primă a unei fracţiuni C_4 conţinînd 45% izobutilenă, consumul de utilităţi pe tona de metilterţiarbutileter este următorul:

– abur, t	0,51
– energie electrică, kWh	9
– apă de răcire, m³	18

Procedeul a fost aplicat industrial într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an metilterţiarbutileter, care a fost pusă în funcţiune la începutul anului 1980. De atunci, au mai fost construite şi puse în funcţiune pe baza acestui procedeu cinci instalaţii.

93. Procedee de separare a normal parafinelor

93a. Procedeul Isosiv—Union Carbide

Acest procedeu permite separarea normal parafinelor C_5-C_{12} dintr-o fracţiune ce conţine hidrocarburi ramificate sau ciclice. Cu ajutorul acestui procedeu, se pot obţine normal parafine uşoare cu o puritate de peste 98%, ce sînt folosite ca solvenţi sau la fabricarea unor produse petrochimice speciale. În paralel, rezultă o fracţiune C_5-C_{12} lipsită de hidrocarburi liniare, care constituie un adaos valoros la motorine.

Procedeul de separare Isosiv—Union Carbide constă din adsorbţia selectivă a normal parafinelor în stare de vapori pe site moleculare. Pentru a asigura un proces continuu, instalaţia este echipată cu cel puţin două vase de adsorbţie, care funcţionează alternativ (unul pe adsorbţie şi celălalt pe desorbţie).

Materia primă destinată separării normal parafinelor este preîncălzită la temperatura de adsorbţie şi introdusă peste patul de site moleculare. În timp ce unul din vase este în faza de adsorbţie, celălalt este trecut pe desorbţie, care se realizează prin reducerea presiunii.

Normal parafinele desorbite se condensează şi se trimit la rezervorul de depozitare. Fracţiunea de izoparafine neadsorbite este răcită, condensată şi trimisă la rezervorul de depozitare.

Temperaturile relativ ridicate la care are loc adsorbţia în fază de vapori provoacă formarea continuă a unor mici cantităţi de cocs, ce se depune pe paturile de site moleculare, micşorînd capacitatea de adsorbţie a acestora; ele sînt periodic arse, cu eliminarea cocsului şi regenerarea sitelor moleculare.

Consumurile de utilităţi pe baril de materie primă prelucrată (conţinînd circa 40% normal parafine) sînt următoarele:

– combustibil, kcal	15
– energie electrică, kWh	10
– apă de răcire, m³	0,8

Procedeul descris este aplicat industrial în 20 de instalaţii, altele fiind în curs de construcţie.

93b. Procedeul N-Iself-Elf Aquitaine

Acest procedeu permite separarea N-parafinelor din benzine, cu obţinerea a două fracţiuni:

– o fracţiune bogată în normal parafine, care poate fi utilizată ca materie primă pentru obţinerea olefinelor, ca solvent, sau ca materie primă pentru izomerizare;

– o fracţiune bogată în izoparafine, naftene şi aromatice, care poate fi folosită ca adaos la benzine pentru mărirea indicelui octanic al acestora.

Ca şi procedeul descris anterior, acesta constă în separarea N-parafinelor prin adsorbţie selectivă, cu ajutorul sitelor moleculare.

Vaporii de hidrocarburi supuse separării sînt injectaţi într-un curent de hidrogen sau de azot, în vasele de adsorbţie echipate cu site moleculare.

Prin trecerea prin site, N-parafinele sînt separate prin percolare, iar restul hidrocarburilor sînt colectate şi condensate (cu recuperarea căldurii). Hidrogenul sau azotul folosit ca vehiculant se recirculă în instalaţie.

Instalaţia de separare funcţionează la temperatură constantă, între 150–250°C şi la presiuni de 3,5–60 at.

În cazul unei benzine uşoare, conţinînd 50% normal parafine pentru o instalaţie de separare a acestora cu o capacitate de prelucrare de 6 000 barili/zi, consumul de combustibil este de 19 kcal/baril iar cel de energie electrică de 1,8 kWh/baril.

Procedeul a fost aplicat în Franţa pe scară industrială în trei instalaţii, începînd din anul 1983.

Indicatori tehnico-economici '80

— index alfabetic —

Întrucît prezentarea succintă a principalelor tehnologii actuale folosite în străinătate pentru obținerea produselor chimice și petrochimice de mare tonaj precum și a consumurilor specifice de materii prime și utilități publicate în Revista de Chimie în această rubrică începînd cu luna martie 1982 s-a încheiat în luna ianuarie 1986, pentru a ușura consultarea celor 244 de procedee descrise, s-a întocmit un index alfabetic al produselor și procedeelor descrise în perioada menționată:

Acetaldehida
— procedeul Aldehyd GmbH., nr. 3, 1982, p. 311
Acetatul de vinil
— procedeul Bayer, nr. 6, 1982, p. 592
— procedeul Industrial Chemicals, nr. 6, 1982, p. 592
Acetona
— procedeul Aldehyd GmbH, nr. 3, 1982, p. 311
Acidul acetic
— procedeul Hoechst, nr. 4, 1982, p. 416
Acidul acrilic și esterii săi
— procedeul Nippon Shokubai, nr. 8, 1982, p. 799
— procedeul Mitsubishi Petrochemical, nr. 3, 1985, p. 287
Acidul 12-aminododecanoic
— procedeul British Petroleum-Ube Industries, nr. 9, 1982, p. 800
Acidul azotic
— procedeul Sabar, nr. 5, 1982, p. 512
— procedeul Grande Paroisse, nr. 5, 1982, p. 512
Acidul clorhidric
— procedeul de recuperare Stauffer Chemical, nr. 12, 1983, p. 1153
Acidul formic
— procedeul Leonard, nr. 6, 1982, p. 591
— procedeul Halcon, nr. 6, 1982, p. 591
Acidul fumaric
— procedeul Lonza—Ftalital, nr. 6, 1982, p. 591
Acidul oxalic
— procedeul Mitsubishi, nr. 6, 1982, p. 591
Acidul tereftalic
— procedeul Maruzen Oil, nr. 6, 1982, p. 591
— procedeul Dynamit Nobel, nr. 6, 1982, p. 592
Acrilonitrilul
— procedeul Sohio, nr. 8, 1982, p. 800
— procedeul British Petroleum Chemicals, nr. 3, 1985, p. 287
Adiponitrilul
— procedeul Monsanto, nr. 8, 1982, p. 800
— procedeul Montefibre, nr. 3, 1985, p. 287
Alchilbenzeni liniari
— procedeul Euteco Impianti, nr. 9, 1982, p. 891
Alfa alcooli alifatici liniari
— procedeul Alfol, nr. 3, 1985, p. 288
Alcoolul izopropilic
— procedeul Texaco, nr. 9, 1982, p. 891
Alcoolul metilic
— procedeul ICI de joasă presiune, nr. 5, 1982, p. 511
— procedeul Lurgi de joasă presiune, nr. 5, 1982, p. 511
— procedeul Haldor Topsoe, nr. 5, 1982, p. 511
Alcoolul polivinilic
— procedeul Halcon, nr. 8, 1983, p. 768
Aldehide și alcooli dn olefine
— procedeul de oxosinteză Ruhrchemie, nr. 6, 1985, p. 575
Amine
— procedeul UCB, nr. 9, 1982, p. 891
— procedeul Leonard pentru metilamine, nr. 9, 1982, p. 892
— procedeul Leonard pentru amine superioare, nr. 9, 1982, p. 892
Amoniacul
— procedeul Haldor Topsoe, nr. 7, 1982, p. 695
— procedeul Uhde, nr. 7, 1982, p. 696
— procedeul Kellogg, nr. 7, 1982, p. 696
— procedeul Lurgi, nr. 7, 1982, p. 696
— procedeul ICI — AMV, nr. 4, 1985, p. 387
Anhidridă acetică
— procedeul Halcon, nr. 2, 1985 p. 192
Anhidridă ftalică
— procedeul BASF, nr. 7, 1982 p. 695
Anhidridă maleică
— procedeul Alusuisse, nr. 3, 1982, p. 311
— procedeul Halcon SD, nr. 4, 1982, p. 415
— procedeul Bayer Lurgi, nr. 4, 1982, p. 415
— procedeul BASF, nr. 4, 1982, p. 415
— procedeul UCB, nr. 4, 1982, p. 416
— procedeul Sohio UCB, nr. 5, 1985, p. 479
Anilina
— procedeul BASF, nr. 7, 1982, p. 695
Anilina
— procedeul Halcon, nr. 10, 1982, p. 987
— procedeul Sumitomo Chemical, nr. 10, 1982, p. 987
Azotatul de amoniu
— procedeul Girdler, nr. 8, 1982, p. 799
— procedeul UCB, nr. 8, 1982, p. 799
Benzenul
— procedeul de aromatizare IFP, nr. 10, 1982, p. 987
— procedeul Detol, nr. 10, 1982, p. 988
— procedeul Toray, nr. 10, 1982, p. 988
— procedeul Arco Technology, nr. 8, 1985, p. 787
Benzonitrilul
— procedeul Nippon Shokubai, nr. 11, 1982, p. 1083
Butilena și etilena
— procedeu Triolefin, nr. 11, 1982, p. 1083
Caprolactama
— procedeul Toray, nr. 11, 1982, p. 1083
Cauciucul etilenpropilenic
— procedeul Bunawerke Hüls, nr. 3, 1983, p. 288
— procedeul Montedison, nr. 5, 1985, p. 479
Cauciucul *cis*-polibutadienic
— procedeul Japan Synthetic Rubber, nr. 6, 1983, p. 575
— procedeul Phillips Petroleum, nr. 6, 1983, p. 575
Cetonele
— procedeul IFP, nr. 4, 1983, p. 384
Ciclodiureea
— procedeul Chisso Corp., nr. 4, 1985 p. 387
Ciclohexanul
— procedeul Hytoray, nr. 12, 1982, p. 1183
— procedeul Unibon, nr. 12, 1982, p. 1183
Clorul
— procedeul Kel-chlor, nr. 11, 1982, p. 1083
Clorura de vinil
— procedeul Stauffer Chemical, nr. 12, 1982, p. 1183
— procedeul PPG Industries, nr. 12, 1982, p. 1184
— procedeul BF Goodrich, nr. 12, 1982, p. 1184
— procedeul Mitsui Toatsu, nr. 8, 1985, p. 787
Clormetanii
— procedeul Halcon, nr. 11, 1982, p. 1084
— procedeul Stauffer, nr. 11, 1982, p. 1084
Cumenul
— procedeul U.O.P., nr. 4, 1985, p. 387
Dimerizarea olefinelor
— procedeul IFP, nr. 12, 1985, p. 1188
Demercurizarea gazelor
— procedeul IFP de eliminarea mercurului din gaze, nr. 2, 1984, p. 192
Deshidratarea gazelor
— procedeul Dow Chemicals cu etilenglicoli, nr. 1, 1984, p. 96
— procedeul Badger cu injectare de glicoli, nr. 1, 1984, p. 96
— procedeul Badger de uscare prin adsorbție, nr. 1, 1984, p. 96
— procedeul Black Sivalls și Bryson cu glicoli, nr. 2, 1984, p. 192
— procedeul WT-2-Drizo-Dow Chemical, nr. 8, 1985, p. 788
Desulfurarea gazelor
— procedeul Alkanolamine, nr. 2, 1984, p. 192
— procedeul Alkazid, nr. 2, 1984, p. 192
— procedeul Amisol-Lurgi, nr. 2, 1984, p. 193
— procedeul Benfild-Union Carbide, nr. 2, 1984, p. 193
— procedeul Catacarb, nr. 3, 1984, p. 287
— procedeul Union Carbide cu site moleculare, nr. 3, 1984, p. 287
— procedeul Rectisol-Lurgi, nr. 3, 1984, p. 287
— procedeul Selectamine DD-Dow Chemical, nr. 3, 1984, p. 288
— procedeul Selexol, nr. 3, 1984, p. 288
— procedeul Sulfinol Shell, nr. 4, 1984, p. 383
— procedeul Purisol Lurgi, nr. 4, 1984, p. 383
— procedeul Giammarco Vetrocoke, nr. 4, 1984, p. 383
— procedeul Chemsweet, nr. 9, 1985, p. 883
— procedeul Linde, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Sepasolv BASF, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Deselp Enstar, nr. 9, 1985, p. 883
Detergenți
— procedeul Arco Technology nr. 1, 1983, p. 83
— procedeul Ballestra, nr. 11, 1983, p. 1058
— procedeul Maruzen Oil, nr. 11, 1983, p. 1058
— procedeul Hoechst, nr. 3, 1985, p. 288
Dimetilformamida
— procedeul Leonard, nr. 1, 1983, p. 83
Dimetiltereftalatul
— procedeul Dynamit-Nobel, nr. 1, 1983, p. 83
— procedeul Mitsui Petrochemical, nr. 1, 1983, p. 83
Etanolamine
— procedeul Scientific Design, nr. 1, 1983, p. 84
Etilbenzenul
— procedeul Monsanto, nr. 1, 1983, p. 84
— procedeul Mobil Badger, nr. 4, 1985, p. 388
Etilena
— procedeul Linde, nr. 2, 1983, p. 191
— procedeul Kellog, nr. 2, 1983, p. 191
— procedeul U.S.C., nr. 2, 1983, p. 191
— procedeul A.C.R., nr. 2, 1983, p. 191
— procedeul Lummus, nr. 2, 1983, p. 192
— procedeul Halcon S.D., nr. 3, 1983, p,. 287
— procedeul Technip K.T.I., nr. 4, 1985 p. 388
Etilen oxidul și etilenglicolii
— procedeul Halcon SD, nr. 3, 1983, p. 287
— procedeul Nippon Shokubai, nr. 3, 1983, p. 287
— procedeul Shell, nr. 3, 1983, p. 288
— procedeul Snam Progetti, nr. 3, 1983, p. 288
Etilhexanolul
— procedeul Ruhr Chemie, nr. 4, 1983, p. 383
Produse etoxilate
— procedeul Nippon Shokubai, nr. 1, 1983, p. 84
Formaldehida
— procedeul Topsoe Nippon Kasei, nr. 5, 1985, p. 479
Formiatul de metil
— procedeul UCB, nr. 4, 1983, p. 383
Fenolul
— procedeul BP Chemicals and Hercules, nr. 4, 1983, p. 383
— procedeul Cumox, nr. 4, 1983, p. 383
— procedeul Dynaphen, nr. 4, 1983, p. 383
Gaze naturale substituite
— procedeul British Gas pt. gaze de uz menajer, nr. 10, 1984, p. 967
— procedeul British Gas de hidrogazeificare, nr. 10, 1984, p. 967
— procedeul British Gas de hidrogenare în pat fluidizat, nr. 10, 1984, p. 967

— procedeul British Gas de hidrogenare cu reciclarea gazelor, nr. 10, 1984, p. 968
— procedeul U.D.P., nr. 10, 1984, p. 968
— procedeul Shell prin oxidare parțială, nr. 10, 1984, p. 968
— procedeul Conoco, nr. 11, 1985, p. 1075
— procedeul IRMA Haldor Topsoe, nr. 12, 1985, p. 1187

Gazeificarea cărbunilor
— procedeul British Gas Lurgi, nr. 11, 1984, p. 1063
— procedeul Cogas cu acceptor de bioxid de carbon, nr. 11, 1984, p. 1063
— procedeul Exon de gazeificare catalitică, nr. 11, 1984, p. 1063
— procedeul Foster Wheeler de gazeificare în două trepte, nr. 11, 1984, p. 1064
— procedeul Hygas, nr. 11, 1984, p. 1064
— procedeul Koppers Totzek, nr. 12, 1984, p. 1163
— procedeul Lurgi de gazeificare sub presiune, nr. 12, 1984, p. 1163
— procedeul IGT de gazeificare a turbei, nr. 12, 1984, p. 1163
— procedeul Saarberg Otto, nr. 12, 1984, p. 1164
— procedeul Shell, nr. 12, 1984, p. 1164
— procedeul Texaco, nr. 1, 1985, p. 87
— procedeul Tosco de gazeificare a cocsului de petrol, nr. 1, 1985, p. 87
— procedeul W—D/I.C.I., nr. 1, 1985, p. 88
— procedeul Wellman Galusha, nr. 1, 1985, p. 88
— procedeul Westinghouse, nr. 1, 1985, p. 88
— procedeul Winkler, nr. 2, 1985, p. 191
— procedeul Winkler la tempraturi înalte, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Prenflo-Krupp, nr. 11, 1985, p. 1076

Glicerina,
— procedeul Daicel Chemical Ind. nr. 4, 1983, p. 384

Hidrogenul,
— procedeul Haldor Topsoe, nr. 12, 1983, p. 1153
— procedeul Linde, nr. 12, 1983, p. 1153
— procedeul de reformare autotermă Haldor Topsoe, nr. 12, 1983, p. 1154
— procedeul de reformare cu vapori Foster Wheeler, nr. 1, 1984, p. 95
— procedeul Petrocarbon de purificare criogenică, nr. 1, 1984, p. 95
— procedeul Union Carbide de purificare criogenică, nr. 1, 1984, p. 95
— procedeul Union Carbide de purificare prin absorbție, nr. 1, 1984, p. 96
— procedeul Monsanto, nr. 8, 1985, p. 788

Procedee de izomerizare a fracției C_4
— procedeul Butamer U.O.P. de izomerizare a butanului la izobutan, nr. 12, 1985, p. 1187
— procedeul de hidroizomerizare a 1-butaenei la 2-butenă, nr. 12, 1985, p. 1187
— procedeul British Petroleum de izomerizare a *n*-butanului la izobutan, nr. 12, 1985, p. 1187

1-Lisina
— procedeul Kyowa Hakko Kogyo, nr. 5, 1983 p. 479

Metanul
— procedeul Cono-meth, nr. 2, 1985, p. 191
— procedeul Supermeth, nr. 2, 1985, p. 191
— procedeul CRC, nr. 2, 1985, p. 192
— procedeul SSK-Haldor Topsoe, nr. 2, 1985, p. 192
— procedeul de metanizare Haldor Topsoe, nr. 2, 1985, p. 192

Metacrilatul de metil
— procedeul Nippon Shokubai Sumitomo,, nr. 5, 1985, p. 480

Metilterțiar butileterul
— procedeul Arco Technology, nr. 1, 1986, p. 102

Monoolefine
— procedeul UOP, nr. 5, 1983, p. 479
— procedeul Catofin, nr. 6, 1985, p. 575
— procedeul Catofin pentru C_3—C_5, nr. 12, 1985, p. 1188

Olefine C_6—C_8
— procedeul Dimersol X nr. 5, 1983, p. 479

Oxidul de propilenă
— procedeul Bayer, nr. 9, 1983, p. 867
— procedeul Daicel Chemical Ind., nr. 9, 1983, p. 868

N-parafinele
— procedeul Isosiv Union Carbide, nr. 1, 1986, p. 102
— procedeul N-Iself Elf Aquitaine, nr. 1, 1986, p. 102

Percloretilena și tricloretilena
— procedeul PPG Industries, nr. 5, 1985, p. 479

Plastifianți
— procedeul Davy Mackee Heiden, nr. 5, 1983, p. 480

Polibutena
— procedeul Cosden nr. 6, 1983, p. 575

Policaprolactama (Nylon 6)
— procedeul Ems-Inventa, nr. 6, 1985, p. 575

Polietilentereftalatul
— procedeul Inventa, nr. 6, 1983, p. 576

Polietilena de densitate mare
— procedeul Hoechst, nr. 7, 1983, p. 671
— procedeul Chemische Werke Hulls, nr. 7, 1983, p. 672
— procedeul Philips Petroleum, nr. 7, 1983, p. 672
— procedeul Mitsubishi Petrochemical, nr. 7, 1985, p. 698

Polietilena de densitate mică
— procedeul ANIC, nr. 6, 1983, p. 576
— procedeul ARCO, nr. 6, 1983, p. 576
— procedeul El Paso Polyolefins nr. 7, 1983, p. 671
— procedeul Imkausen International, nr. 7, 1983, p. 671

Polietilena liniară de densitate mică
— procedeul British Petroleum, nr. 6, 1985, p. 576
— procedeul El Paso Chemical, nr. 6, 1985, p. 576

Polistirenul
— procedeul ARCO Technology, nr. 8, 1983, p. 771
— procedeul CDF Badger, nr. 8, 1983, p. 772
— procedeul Cosden, nr. 8, 1983, p. 772
— procedeul Shell Petrocarbon, nr. 7, 1985, p. 689

Polipropilena
— procedeul El Paso Polyolefins, nr. 8, 1983, p. 711
— procedeul Montedison (Spheripol), nr. 7, 1985, p. 689

Propilena
— procedeul Ruhr Chemie, nr. 7, 1983, p. 672

Policlorura de vinil
— procedeul Hoechst, nr. 9, 1983, p. 867

Proteine monocelulare
— procedeul ICI, nr. 9, 1983, p. 868

Rășini acrilonitrilbutadienstirenice
— procedeul Japan Synthetic Rubber, nr. 10, 1983, p. 955
— procedeul International Synthetic Rubber, nr. 10, 1983, p. 955

Rășini poliacetalice
— procedeul Euteco Impianti, nr. 5, 1983, p. 480

Recuperare gaze
— procedeul Koch de recuperare a etanului, nr. 4, 1984, p. 384
— procedeul Kellogg de recuperare a heliului și separare a azotului din gazele naturale, nr. 4, 1984, p. 384
— procedeul Matthew de recuperare a propanului și a hidrocarburilor superioare din gazele naturale, nr. 4, 1984, p. 384
— procedeul Randall de recuperare a hidrocarburilor lichide din gazele de sondă sau din gazele de rafinării, nr. 4, 1984, p. 384
— procedeul Linde de eliminare a azotului din gazele naturale, nr. 5, 1984, p. 477
— procedeul Linde de separare a azotului și heliului din gazele naturale, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul FTI-Dow Chemicals de recuperare a bioxidului de carbon, nr. 10, 1985, p. 980

Recuperarea sulfului
— procedeul Amoco, nr. 5, 1984, p. 477
— procedeul Claus, nr. 5, 1984, p. 477
— procedeul Stretford, nr. 5, 1984, p. 477
— procedeul MCRC de recuperare a sulfului cu carbonat de calciu, nr. 5, 1984, p. 478
— procedeul Beavon, nr. 5, 1984, p. 478
— procedeul IFP de incinerare catalitică, nr. 5, 1984, p. 478
— procedeul Standard Oil de absorbție în pat rece, nr. 5, 1984, p. 478
— procedeul IFP Clauspol 1 500, nr. 7, 1984, p. 663
— procedeul Sulfint, nr. 7, 1984, p. 663
— procedeul Selectox, nr. 7, 1984, p. 663
— procedeul Transox, nr. 7, 1984, p. 663
— procedeul Unisulf, nr. 7, 1984, p. 663
— procedeul W—L de recuperare a bioxidului de sulf, nr. 7, 1984, p. 664
— procedeul Beudex de extracție a mercaptanilor, nr. 7, 1984, p. 664
— procedeul Merox de extracție a mercaptanilor, nr. 7, 1984 p. 664
— procedeul Thiolex de extracție a mercaptanilor, nr. 7, 1984, p. 664
— procedeul Exxon de degazare catalitică a sulfului, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Exxon de degazare catalitică a sulfului, nr. 10, 1955, p. 979
— procedeul Lo-Cat de oxidare a hidrogenului sulfurat, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul MCRC, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Shell, nr. 10, 1985, p. 979
— procedeul Unisulf, nr. 11, 1985, p. 1075

Separare gaze
— procedeul Ryan-Holmes, nr. 9, 1985, p. 884

Stirenul
— procedeul Monsanto Lummus, nr. 10, 1983, p. 955
— procedeul Cosden-Badger, nr. 8, 1983, p. 690

Toluendiizocianatul
— procedeul Mitsui Toatsu Chemicals, nr. 10, 1983, p. 955

Ureea
— procedeul Mitsui Toatsu Chemicals, nr. 10, 1983, p. 956
— procedeul Snamprogetti, nr. 8, 1983, p. 787

m-Xilendiamina,
— procedeul Mitsubishi Gas Chemicals Badger, nr. 10, 1983, p. 956

p-Xilenul
— procedeul Arco, nr. 11, 1983, p. 1057
— procedeul Maruzen Oil, nr. 11, 1983, p. 1057
— procedeul Mitsubishi, nr. 11, 1983, p. 1057
— procedeul Isomar UOP, nr. 11, 1983, p. 1058

În încheierea acestei rubrici se fac următoarele menționi:

— consumurile specifice de materii prime și de utilități menționate trebuie considerate ca maxime, ele îmbunătățindu-se continuu pe măsura trecerii timpului;

— această rubrică nu epuizează și nu poate epuiza toate procedeele existente în industria chimică pe plan mondial, procedeul de apariție a unor noi procedee fiind un proces dinamic, generat în ultimii ani de necesitatea stringentă de valorificare cît mai completă a materiilor prime și a resurselor energetice la costuri mai mici;

— existența unui număr atît de mare de procedee pentru obținerea unui produs sau a unei game de produse confirmă atît posibilitățile multiple pe care le oferă chimia modernă în prelucrarea materiilor prime, cît și faptul că pentru un produs dat nu s-a diferențiat încă cîte un procedeu spectaculos de avantajos care să le anuleze pe celelalte, așa încît, ca efect al activității de cercetare, în anii ce vor urma va apărea o nouă generație de tehnologii, substanțial mai eficiente, care să restrîngă numărul celor existente în prima jumătate a acestui deceniu.

Pe măsura apariției acestora, Revista de Chimie le va prezenta în coloanele ei.

M.L.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administrația: I.A.D.T.I.C.—București, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

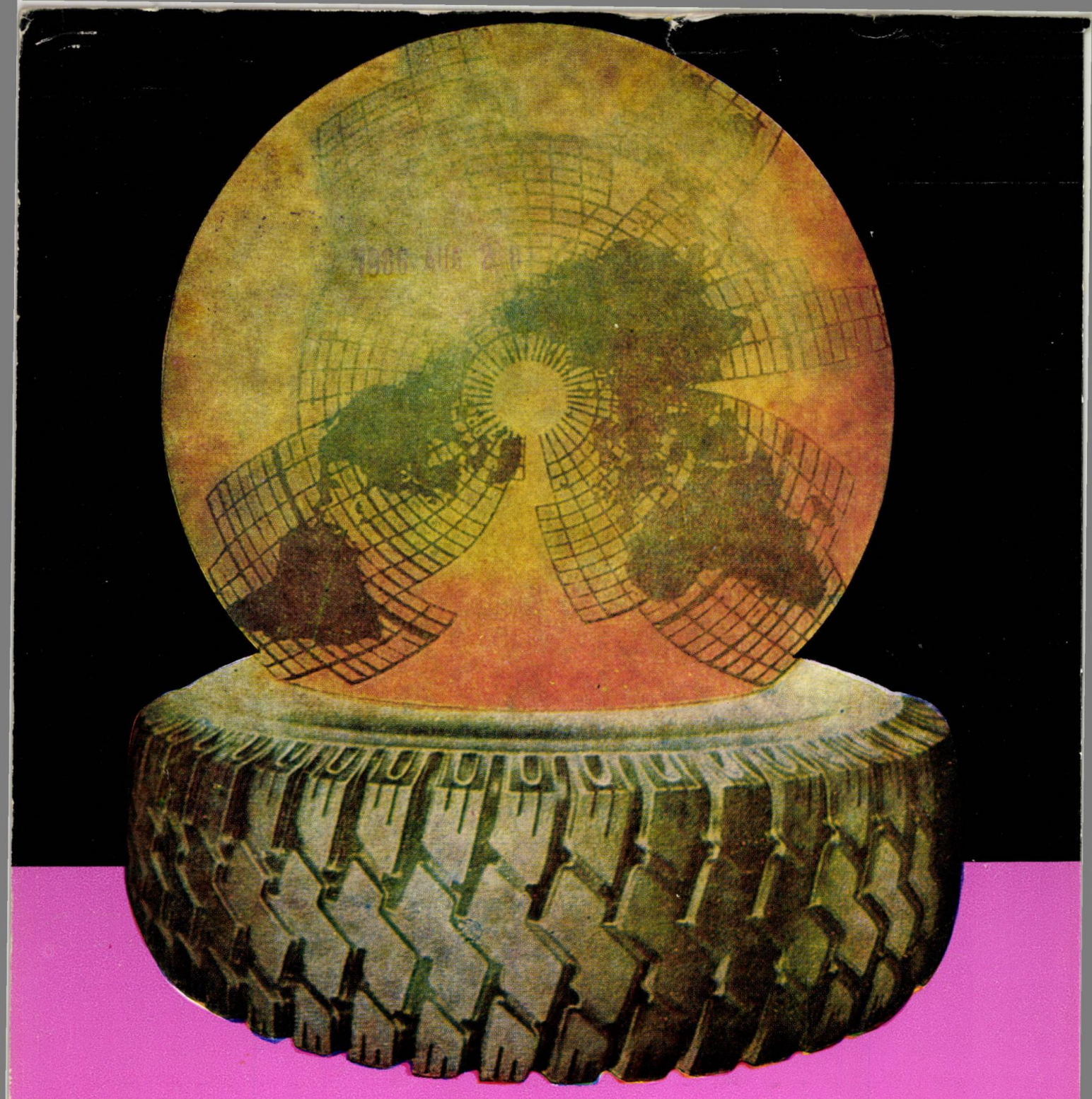
Index 44304

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*

Exporter: DANUBIANA • Entreprise for Foreign Trade • 10, Bulevardul Republicii
• Telephone: 15.60.51, 15.60.52, 13.04.40 • Telex: 11184, 11697 • P.O. Box 1—74 • București, ROMANIA



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Entreprise for Foreign Trade ● 10 Bulevardul Republicii ● Telephone: 15.60.51, 15.60.52, 13.04.40 ● Telex 11184, 11697 ● P.O. Box 1—74 ● București, ROMANIA

E 1446

revista de chimie

Verschet

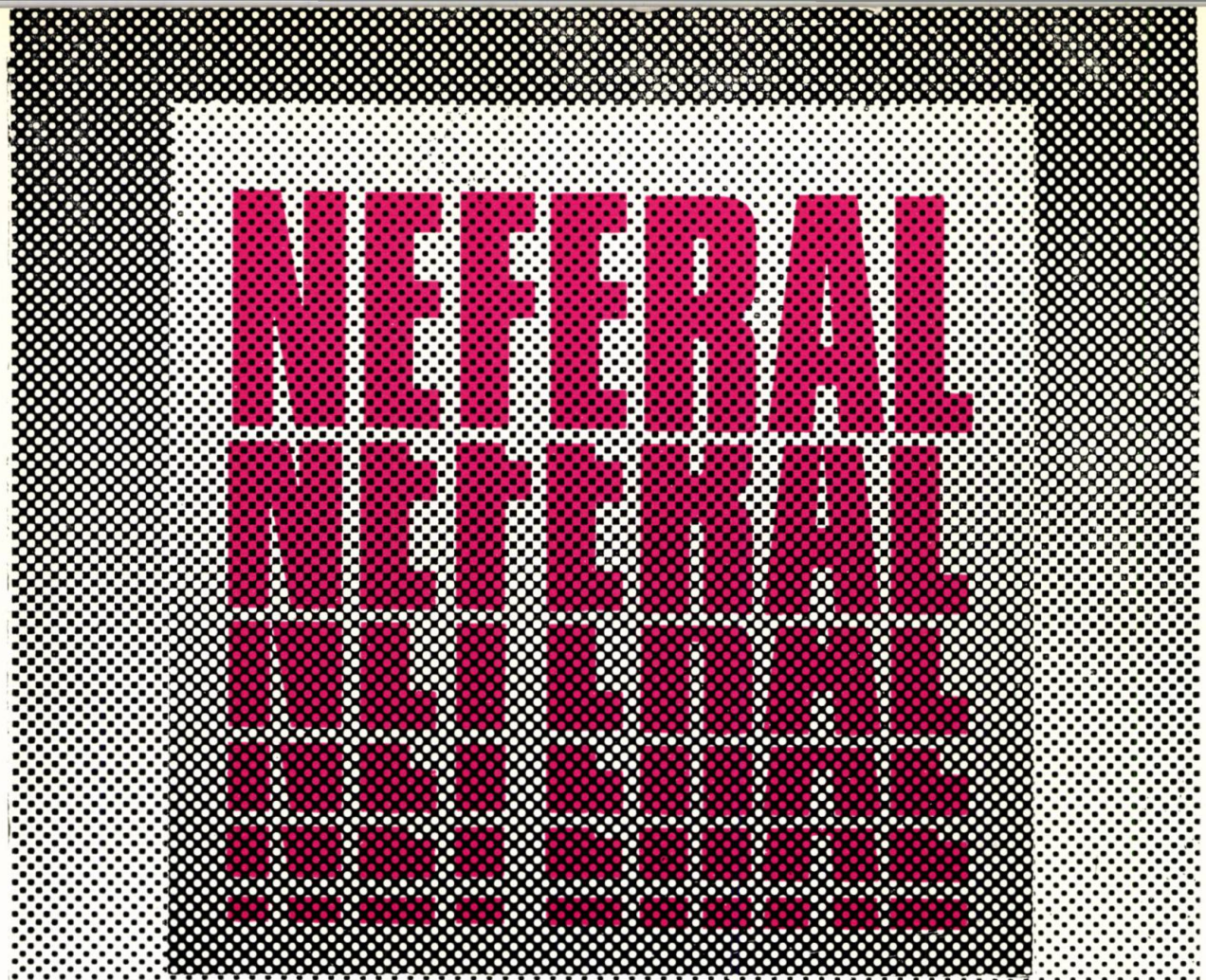
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

REFERALVA

Februarie 1986
vol. 37 pag. 105—184
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (2) 105—184 (1986)

2

1986 22 11



Întreprinderea metalurgică NEFERAL

Produce și livrează:

- Aliaje de cupru-staniu-bronz cu staniu (blocuri)
- Aliaje de cupru-aluminiu (blocuri)
- Aliaje cupru-zinc (alame) turnate în blocuri
- Aliaje de zinc pentru turnare sub presiune (blocuri)
- Aliaje de lipit pe bază de staniu și plumb
- Aliaje de lipit în formă de sîrmă și tubulare cu decapant
- Aliaje de plumb cu stibiu (blocuri)
- Aliaje tipografice (blocuri)
- Aliaje de aluminiu turnate în blocuri
- Aliaje antifricțiune pe bază de staniu, plumb (blocuri)
- Amestecuri de pulberi de carburi dure omogenizate liate cu cauciuc „gata de presare".

Centrala industrială de metale neferoase şi rare Bucureşti

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS HÍRADÁSTECHNIKAI MÚZEUM

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1986
vol. 37, pag. 105 — 184
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (2) 105—184 (1986)

2

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

R. VLĂDEA, T. ŞIMANDAN, L. RUSNAC, G. POP şi G. MUSCA
Sinteza clorurilor de alchil din alcooli liniari în cataliză cu transfer de fază 109

C. I. CHIRIAC, G. RĂCARU, F. CHIRIAC, D. CRĂESCU şi I. TRUŞCAN
Reactanţi pe bază de dimetilformamidă folosiţi în chimia organică 113

N. VOICULESCU, L. DOMINTE şi M. SPIRATOS
Reacţiile liganzilor coordinaţi. XII. Reacţia trietilaluminiului cu bisdimetilglioximaţii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) 117

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA şi R. ZĂVOIANU
Hidroliza nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta-nesaturaţi, derivaţi de la benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril 120

G. BORA, L. BEU, J. RUSSU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, A. FABIAN şi Ş. TODOR
Sinteza şi proprietăţile unor antiinflamatori şi antireumatici de tip esteric 125

A. W. A. BAYOUMI şi I. TOCAN
Utilizarea soluţiilor micelare pentru creşterea factorului de recuperare a petrolului din zăcămintele de hidrocarburi fluide 129

R. Z. TUDOSE şi F. VITAN
Curgerea lichidelor în filme subţiri. II. Modelul matematic al zonei cu valuri stabilizate pentru lichide newtoniene 132

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN, H. LINGNER şi C. LITEANU
Realizarea electrodului Cu^{2+}-selectiv. I. Prepararea materialului electrodic activ şi caracteristici funcţionale 138

I. IONECI, I. TĂNASE şi C. LUCA
Studiul electroanalitic al cationului fenilmercuric în mediu apos 143

I. PANOVICI, C. MANOLIU şi L. COSTACHE
Determinarea din amestec a 2,2-dimetoxipropanului, a acetonei şi a alcoolului metilic prin spectrometrie în IR 148

S. BUDRUGEAC
Determinarea gaz-cromatografică a tetralinei şi a decalinei din naftalina hidrofinată, utilizînd o coloană capilară din sticlă 151

L. ONICIU, V. A. TOPAN, L. MUREŞAN şi D. GHERŢOIU
Coroziunea electrocatalizatorilor în pilele de combustie cu hidrazină 153

M. APOSTOLESCU, Ş. IVĂŞCAN, E. PANŢÎRU, L. RADU şi D. MUNTEANU
Cercetări de coroziune în sistemul Cu-Fe-soluţie de bromură de litiu. I 155

SCURTE COMUNICĂRI

I. CHIRIŢĂ, A. MISSIR şi A. CHIRIŢĂ
Tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic 157

M. PARAIRA şi M. CALVET
Hexatiocianoferatul (III) de fier (III) [tiocianatul de fier (III)] şi polaritatea compuşilor organici 158

Biotehnologie 168 • Brevete 119, 124, 142 • Cronică 108, 112 • Din ţările socialiste 170 • Documentare 172 • Noutăţi pe meridiane 160 • Recenzii 116, 137, 150

Coperta: Combinatul Petrochimic Midia-Năvodari. Vedere parţială

CONTENTS

R. VLĂDEA, T. ŞIMANDAN, L. RUSNAC, G. POP, G. MUSCA

Synthesis of Alkyl Chlorides from Linear Alcohols in Catalysis with Mass Transfer 109

C. I. CHIRIAC, G. RĂCARU, F. CHIRIAC, D. CRĂESCU, I. TRUŞCAN

Dimethylformamide Based Reactives Used in the Organic Chemistry 113

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Reactions of Coordinated Ligands. XII. Reaction of Trietylaluminium with the Bisdimethylglioximates of Ni(II), Pd(II) and Cu(II) 117

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU

Nitrils Hydrolysis. Alkaline Hydrolysis of Some alpha, beta-unsaturated Nitrils Derived from Benzilidene-*p*-metoxyphenylacetonitrile 120

G. BORA, L. BEU, J. RUSSU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, A. FABIAN, Ş. TODOR

Synthesis and Properties of Some Esteric Type Antiinflammatory and Antirheumatic Agents 125

A. W. A. BAYOUMI, I. TOCAN

Use of Micellar Solutions to Increase the Oil Recovery Factor from Fluid Hydrocarbons Deposits 129

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Liquids Flow in Thin Films. II. Mathematical Model of the Area with Stabilized Waves for Newtonian Liquids 132

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN, H. LINGNER, C. LITEANU

Preparation of Cu^{2+} -selective Electrode. I. Preparation and Functional Characteristics of the Active Electrodic Material 138

I. IONECI, I. TĂNASE, C. LUCA

Elactoanalytical Study of Phenylmercury Cation in Aqueous Medium 143

. PANOVICI, C. MANOLIU, L. COSTACHE

Determination of 2,2-dimetoxypropane, Acetone and Methyl Alcohol from Mixture by IR Spectrometry 148

S. BUDRUGEAC

Gas-chromatographic Determination of Tetraline and Decaline from the Hydrofinated Naphtaline by Means of a Glass Capillary Column 151

L. ONICIU, V. A. TOPAN, L. MUREŞAN, D. GHERŢOIU

Electrocatalysts Corrosion in Combustion Cells with Hydrazine 153

M. APOSTOLESCU, Ş. IVĂŞCAN, E. PANŢÎRU, L. RADU, D. MUNTEANU

Corrosion in the System Cu-Fe-Lithium Bromide Solution. I 155

BRIEF REPORTS

I. CHIRIŢĂ, A. MISSIR, A. CHIRIŢĂ

N-Substituted Thioureides of the *p*-(phenylsulphonamido)-benzoic Acid 157

M. PARAIRA, M. CALVET

Iron (III) Hexatiocynoferrate (III) [Iron (III) Thiocyanate] and the Polarity of Organic Compounds 158

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Petrochemical Plant Midia-Năvodari. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ВЛЭДЯ, Т. ШИМАНДАН, Л. РУСНАК, Г. ПОП, Г. МУСКЭ

Синтез хлористых алкилов из линейных спиртов катализом с фазопередачей 109

К. И. КИРЬЯК, Г. РЭКАРУ, Д. КРЭЕСКУ, Ф. КИРЬЯК И. ТРУШКАН,

Реагенты на основе диметилформамида, применяемые в органической химии 113

Н. ВОЙКУЛЕСКУ, Л. ДОМИНТЕ, М. СПИРАТОС

Реакции координированных лигандов. XII. Реакция триэтилалюминия с бисдиметилглиоксиматами Ni(II) Pd(II) и Cu(II) 117

Д. ЗЭВОЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА, Р. ЗЭВОЯНУ

Исследования над гидролизом нитрилов. Щелочной гидролиз некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-метоксифенилацетонитрила 120

Г. БОРА, Л. БЕУ, Ж. РУССУ, Д. БРЯЗУ, И. ФЭРКЭШАНУ, А. ФАББЬЯН, Ш. ТОДОР

Синтез и свойства некоторых антивоспалительных и антиревматических средств эфирного типа 125

И. ТОКАМ и А. БАЮМИ

Использование мицелярных растворов для увеличения фактора извлечения нефти из залежей жидких углеводородов 129

Р. З. ТУДОСЕ, Ф. ВИТАН

Пленочное течение жидкостей, II. Математическая модель зоны со стабилизованными волнами для ньютоновских жидкостей 132

В. КОСМА, Е. ХОПЫРТЯН, Х. ЛИНГНЕР, К. ЛИТЯНУ

Исследования по созданию Cu^{2+} -селективного электрода. I. Получение активного электродного материала и его функциональные характеристики 138

И. ИОНЕЧ, И. ТЭНАСЕ, К. ЛУКА

Электроаналитическое изучение фенилртутного катиона в водной среде 143

И. ПАНОВИЧ, К. МАНОЛИУ, Л. КОСТАКЕ

Определение 2,2-диметоксипропана, ацетона и метилового спирта ИК спектрометрией 148

С. БУДРУЖАК

Газ-хроматографическое определение тетралина и декалина из гидрофинированного нафталина, используя стеклянную капиллярную колонну 151

Л. ОНИЧУ, В. А. ТОПАН, Л. МУРЕШАН, Д. ГЕРЦОЮ

Некоторые аспекты коррозии электрокатализаторов в топливных элементах с гидразином 153

М. АПОСТОЛЕСКУ, С. ИВЭШКАН, Е. ПАНЦЫРУ, Л. РАДУ, Д. МУНТЯНУ

Исследование коррозии в системе Cu-Fe-раствор бромистого лития 155

краткие сообщения

И. КИРИЦЭ, А. МИССИР, А. КИРИЦЭ

Тиомочевины, И-замещенные п-(фенилсульфонамидо)-бензойной кислоты 157

М. ПАРАИРА, М. КАЛЬВЕТ

Гексатиоцианоферрат (III) железа (III) (тиоцианоферрат железа (III)) и полярность органических соединений 158

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 21—202, România
Обложка: Нефтехимический комбинат Мидия-Нэводарь Частистичный вид

INHALT

R. VLĂDEA, T. ŞIMANDAN, L. RUSNAC, G. POP, G. MUSCA

Synthese der Alkylchloride aus linearen Alkoholen in der Katalyse mit Phaseübergang 109

C. I. CHIRIAC, G. RĂCARU, F. CHIRIAC D. CRĂESCU, I. TRUŞCAN,

In der organischen Chemie verwendete Reaktantien auf Basis von Dimethylformamid 113

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Reaktionen der koordinierten Ligande. XII. Reaktion des Triethylaluminiums mit Ni(II)-, Pd(II)- und Cu(II)-Bisdimethylglioxymat 117

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU

Untersuchungen der Hydrolyse der Nitrile. Alkalihydrolyse einiger ungesättigter, von dem Beziliden-*p*-methoxyphenylacetonitril anfallender alpha-, beta-Nitrile 120

G. BORA, L. BEU, J. RUSSU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, A. FABIAN, S. TODOR

Synthese und Eigenschaften einiger Antiblähungsmittel und Antirheumamittel vom estherischen Typ 125

A. W. A. BAYOUMI, I. TOCAN

Verwendung der Mizellösungen zur Erhöhung des Rückgewinnungsfaktors des Erdöls aus den flüssigen Kohlenstofflagerstätten 129

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Strömung der Flüssigkeiten in dünnen Filmen. II. Das mathematische Model des Bereichs der stabilisierten Wellen für newtonische Flüssigkeiten 132

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN, H. LINGNER, C. LITEANU

Untersuchungen betreffend die Herstellung der selektiven Cu^{2+} -Elektrode. I. Rekonditionierung des aktiven Elektrodenmaterials und funktionelle Eigenschaften 138

I. IONECI, I. TĂNASE, C. LUCA

Elektroanalytische Untersuchung des Phenyl-Quecksilber-Kations im wässerigen Medium 143

I. PANOVICI, C. MANOLIU, L. COSTACHE

Bestimmung des 2,2-Dimethoxypropans, des Azetons und des Methylalkohols durch IR-Spektrometrie 148

S. BUDRUGEAC

Gaschromatographische Bestimmung des Tetralins und des Dekalins aus hydrofiniertem Naphtalin mit kapillaren Glassäulen 151

L. ONICIU, V. A. TOPAN, L. MUREŞAN, D. GHERŢOIU

Einige Aspekte der Korrosion der Elektrokatalysatoren aus den Brennfeilen mit Hydrasin 153

M. APOSTOLESCU, Ş. IVĂŞCAN, E. PANŢÎRU, L. RADU, D. MUNTEANU

Korrosionsuntersuchungen im System Cu-Fe-Lösung mit Lithiumbromid. I 155

KURZBERICHTE

I. CHIRIŢĂ, A. MISSIR, A. CHIRIŢĂ

N-Substituierte Thyoureide der *p*-(Phenylsulfonamido)-benzoesäure 157

M. PARAIRA, M. CALVET

Eisen(III)-hexathyocyanoferat (III) [Eisen (III)-thyocyanoferat (III)] und die Polarität der organischen Verbindungen 158

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das petrochemische Kombinat Midia-Năvodari. Teilansicht

SOMMAIRE

R. VLĂDEA, T. ŞIMANDAN, L. RUSNAC, G. POP, G. MUSCA

Synthèse des chlorures d'alkyl des alcools linéaires en catalyse à transfer de phase 109

C. I. CHIRIAC, G. RĂCARU, F. CHIRIAC, I. TRUŞCAN, D. CRĂESCU

Corps réagissants à base de diméthyleformamide employés dans la chimie organique 113

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Réactions des liants coordinnés. XII. Réaction du triéthylaluminium avec les bisdiméthyleglyoxymates de Ni(II), de Pd (II) et de Cu (II) 117

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU

Hydrolyse des nitryles. Hydrolyse alcaline de quelques nitryles alpha, béta-nonsaturés dérivés du benzylidène-*p*-métoxyphénylacétonitryle 120

G. BORA, L. BEU, J. RUSSU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, A. FABIAN, Ş. TODOR

Synthèse et propriétés de quelques antiinflammatoires et antirheumatiques de type esthérique 125

A. W. A. BAYOUMI I. TOCAN,

Utilisation des solutions micellaires pour la croissance du facteur de récuperation du pétrole des gisements d'hydrocarbures fluides 129

R. Z. TUDOSE, F. VITAN

Ecoulement des liquides en filmes minces. II. Modèle mathématique de la zone à ondes stabilisées pour liquides newtoniens 132

V. COSMA, E. HOPÎRTEAN, H. LINGNER, C. LITEANU

Recherches concernant l'élaboration de l'électrode Cu^{2+}-sélective. I. Préparation du matériel électrodique actif et caracteristiques fonctionnelles 138

I. IONECI, I. TĂNASE, C. LUCA

Etude électroanalytique du cation phénylmercurique en milieux aqueux 143

I. PANOVICI, C. MANOLIU, L. COSTACHE

Détermination du 2,2-dimétoxypropane, de l'acétone et de l'alcool méthylique par spectrométrie en IR 148

S. BUDRUGEAC

Détermination gaz-chromatographique du tétraline et du décaline de naphtaline hidrofinée, en utilisant des colonnes capilaires en verre 151

L. ONICIU, V. A. TOPAN, L. MUREŞAN, D. GHERŢOIU

Quelques aspects de la corrosion des électrocatalyseurs aux piles à combustion à hydrazine 153

M. APOSTOLESCU, Ş. IVĂŞCAN, E. PANŢÎRU, L. RADU, D. MUNTEANU

Recherche de corrosion dans le système Cu-Fe-solution de bromure de lithium 155

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. CHIRIŢĂ, A. MISSIR, A. CHIRIŢĂ

Thiouréides N-substitués de l'acide *p*-(phénylsulfonamido) benzoïque 157

M. PARAIRA, M. CALVET

Hexathiocyanoferrate (III) de fer (III) [thiocyanoferrate de fer (III)] et polarité des composés organiques 158

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Combinat pétrochimique Midia-Năvodari. Vue partielle

cronică

„Energetica chimică şi biochimică"

Bucureşti, 14 dec. 1985

În ziua de 14 decembrie 1985, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică-Bucureşti în colaborare cu secţia de chimie a Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor au organizat la ICECHIM o masă rotundă cu tema „Energetica chimică şi biochimică".

La această manifestare au participat reprezentanţi şi specialişti din Institutul Central de Chimie, Academia de Ştiinţe Agricole şi Silvice, Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Industriei Petrochimice, Ministerul Sănătăţii, Ministerul Industriei Electrotehnice, Ministerul Construcţiilor Industriale, Ministerul Industriei Alimentare, Ministerul Construcţiilor de Maşini, Consiliul Culturii şi Educaţiei Socialiste.

Scopul mesei rotunde a fost analiza activităţii Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică în perioada celor cinci ani de la înfiinţare şi perspectiva cercetării. Discuţiile s-au axat pe domeniile specifice celor cinci secţii ale institutului: „Biotehnologie", „Catalizatori şi procese catalitice", „Fotosinteză şi oxidări radicalice", „Energetică electrochimică" şi „Optimizări energetice".

Conlucrarea armonioasă dintre secţii precum şi larga colaborare cu cadre didactice din principalele centre universitare (Bucureşti, Timişoara, Cluj-Napoca) s-a materializat în cercetări ce conduc la însemnate economii energetice în industrie.

Secţia de „Biotehnologie" a efectuat cercetări pentru obţinerea alcoolului etilic din biomasă şi conversia acestuia la benzină sintetică, precum şi pentru obţinerea enzimelor, xilozei, concentratelor de clorofilă şi caroten etc.

Tehnologia pentru obţinerea catalazei şi tehnologia pentru obţinerea concomitentă a furfurolului şi celofurajului au fost experimentate la nivel industrial. Secţia dispune de o colecţie proprie de microorganisme.

În vederea conducerii bioproceselor, în colaborare cu Institutul Central pentru Construcţii de Maşini şi Institutul Politehnic-Bucureşti au fost realizate primele două generaţii de reactoare biologice de laborator asistate de calculator.

De asemenea a fost dat în funcţiune pilotul modulat de biotehnologie, cadru modern pentru desfăşurarea cercetărilor de profil.

În secţia „Catalizatori şi procese catalitice" s-au elaborat tehnologii neconvenţionale pentru sinteza de materii prime petrochimice şi carburanţi din surse nepetroliere, şi anume: gaze naturale, cărbuni, biomasă, apă şi bioxid de carbon.

Pentru realizarea acestor tehnologii cercetările s-au orientat spre obţinerea unor catalizatori pe bază de zeoliţi sintetici şi a unor catalizatori enzimatici utilizaţi pentru conversia metanolului la olefine, hidrocarburi aromatice şi benzine, conversia gazului de sinteză la benzine şi hidrocarburi aromatice, descompunerea apei în hidrogen şi oxigen, separarea enzimatică a aminoacizilor.

Laboratorul de „Fotosinteză şi oxidări radicalice" are ca principal obiectiv studiul utilizării energiei luminoase la efectuarea reacţiilor chimice în scopul obţinerii unor produse purtătoare de energie şi a unor compuşi organici. În acest sens se menţionează studiile de reducere fotocatalitică a bioxidului de carbon la acid formic şi aldehidă formică. Pe baza unor tehnologii proprii s-au realizat produse de mic tonaj cu valoare ridicată utilizate în industria chimică cum ar fi anilinele etoxilate.

În secţia de „Energetică electrochimică" s-a semnalat abordarea mai multor direcţii: perfecţionarea tehnologiilor electrochimice din industria chimică, elaborarea unor tehnologii de electrosinteză, perfecţionarea tehnologiilor electrometalurgice neferoase, creşterea performanţelor şi a economicităţilor pilelor electrochimice convenţionale şi elaborarea unor modele de laborator privind o serie de surse electrochimice neconvenţionale. Ca cercetări fundamentale se menţionează: obţinerea de energie ieftină pe cale electrochimică prin conversia energiei solare în energie electrică, scăderea preţului de cost al hidrogenului, elaborarea de metode noi pentru caracterizarea reacţiilor de electrod din celulele electrochimice s-au fotoelectrochimice.

Colectivul de „Optimizări energetice" s-a preocupat să menţină competitivitatea tehnologiilor atît pe plan intern cît şi pe piaţa mondială. Soluţiile propuse de acest colectiv nu necesită investiţii suplimentare, prezintă avantaje economice prin reducerea consumurilor de materii prime şi energie, realizează îmbunătăţirea calităţii produselor, înlocuirea importului de catalizatori etc. S-au realizat deja instalaţii optimizate pentru obţinerea următoarelor produse: stiren la Combinatul Petrochimic-Piteşti, alfametilstiren la Combinatul Petrochimic-Borzeşti şi divinilbenzen la Combinatul Chimic-Victoria. În perspectivă, preocupările se vor orienta către valorificarea unor subproduse, realizarea de sisteme catalitice specifice, realizarea unor reactoare catalitice etc.

Manifestîndu-şi interesul pentru cercetările abordate în cadrul Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică participanţii au relevat importanţa acestora pentru rezolvarea unor probleme cu care se confruntă economia naţională, precum şi faptul că multe dintre soluţiile propuse reprezintă noutăţi pe plan mondial. S-a insistat asupra necesităţii lărgirii colaborării cu alte institute, în scopul soluţionării unor probleme cu caracter interdisciplinar.

Masa rotundă asupra „Energeticii chimice şi biochimice" a oferit posibilitatea realizării unui bilanţ rodnic al activităţii pe cinci ani, a anticipării unor probleme de perspectivă, precum şi a colaborării cu alte institute.

NELIA MIHĂILĂ

RADU VLĂDEA
TIBERIU ŞIMANDAN
LUCIAN RUSNAC,
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

Sinteza clorurilor de alchil din alcooli liniari în cataliză cu transfer de fază

C.Z.: 66.097.3:547.411

Sînt prezentate aspecte privind sinteza clorurilor de alchil, pornind de la alcooli normali şi soluţii apoase de acid clorhidric, prin cataliză cu transfer de fază. Se prezintă, influenţele parametrilor asupra vitezei de reacţie. Se propune un mecanism probabil de reacţie.

Some aspects concerning the synthesis of alkyl chlorides from normal alcohols and aqueous solutions of hydrochloric acid by phase transfer catalysis are presented. The influence of the parameters on the rate of the reaction is also presented. A probable reaction mechanism is proposed.

Приводятся аспекты синтеза хлористых алкилов исходя из нормальных спиртов и водных растворов хлористого водорода катализом с фазопередачей. Дается, также, влияние параметров на скорость реакции. Предлагается вероятный механизм реакции.

Halogenurile de alchil sînt intermediari importanţi în industria organică de sinteză. Deşi au o reactivitate ceva mai scăzută, clorurile de *n*-alchil reprezintă alternativa de industrializare cea mai convenabilă ţinînd cont de disponibilitatea şi costul clorului, comparativ cu bromul sau iodul. Una dintre metodele uzuale de obţinere constă în transformarea alcoolilor C_4-C_{18} în clorurile respective, existînd diverse variante de lucru:

— cu soluţii concentrate de acid clorhidric [1], cînd rezultă cloruri cu randamente de 45—68%. Reacţia are loc în prezenţa clorurii de zinc, la rapoarte molare alcool : acid : clorură de zinc de 1:2:2, în timp de 4 h;

— cu acid clorhidric gazos, în prezenţa unor cantităţi catalitice de $ZnCl_2$, cînd se obţin randamente de circa 80—97% după aproximativ 20 h de sinteză, la temperaturi de 160—170°C [1];

— cu trihalogenuri de fosfor [2];

— cu trifenilfosfină şi N-haloimidă [3];

— cu trifenilfosfină şi tetrahalogenură de carbon [4];

— cu un amestec de clorură de trimetilsilil şi iodură de sodiu [5];

— în sistem homolitic [6];

— cu reactivul Mitsunobu [7], constituit din azodicarboxilat de etil şi trifenilfosfină, în prezenţa iodurii de metil ca sursă de agent nucleofil;

— cu aceiaşi reactivi ca cei amintiţi, dar în prezenţa clorurii de zinc anhidre şi în tetrahidrofuran [8], caz în care se raportează rezultate superioare: cloruri mai pure şi randamente mai bune;

— în cataliză cu transfer de fază [9], cu o soluţie concentrată de acid clorhidric, în raport molar alcool : acid de 1:5, în prezenţa bromurii de hexadeciltributilfosfoniu. Randamentele cresc în timp de la 60% după 8 h, la 95%, după 45 h;

— în cataliză cu transfer de fază [10] cu o dicloro-carbenă generată „in situ". Rezultă un produs de reacţie complex, constituit din cloruri de alchil, olefine, ortoformiaţi etc. [11, 12, 13].

În această lucrare se prezintă rezultatele studiului influenţei diverşilor parametri asupra vitezelor de reacţie în cataliză cu transfer de fază, şi se presupune un mecanism probabil de reacţie.

Partea experimentală

Alcoolii normali C_5-C_{10} p.a. (Merck, Fluka, BDH) s-au utilizat fără purificări suplimentare. S-au folosit catalizatori tip iodură, bromură şi clorură de tetraetilamoniu p.a. (Fluka), clorură de alchilbenzildimetilamoniu ($R = C_6-C_{18}$, Merck), Hyamina 1622 (BDH) şi bromură de cetiltrimetilamoniu (Chemapol), precum şi produse industriale de tip Catiotim şi Romegal (cloruri de alchilbenzildimetilamoniu, $R = C_{12}-C_{20}$) de la Întreprinderea de Detergenţi — Timişoara. Iodurile de tetrapropil-, tetrabutil- şi tetrahexilamoniu au fost sintetizate în laborator după metode descrise în literatură [14, 15]. S-au mai utilizat clorură de calciu anhidră, clorură de sodiu, acid clorhidric (Reactivul), precum şi clorură de zinc anhidră (Riedel). Determinările experimentale au fost executate într-un reactor de

Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timişoara. Ing. TIBERIU ŞIMANDAN şi ing. LUCIAN RUSNAC, ICECHIM — Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — colectiv Timişoara. Dr. ing. GRIGORE POP şi ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

sticlă de 100 ml, termostatat, prevăzut cu pîlnie de picurare, termometru, refrigerent de reflux cu dublă răcire şi agitator. Temperatura în reactor a fost menţinută la valoarea prescrisă cu o precizie de ±0,5°C, cu un termostat U 1 (R.D.G.). S-au prelevat probe de 0,3—0,4 ml din 30 în 30 min., cu ajutorul unei seringi.

Analiza gaz-cromatografică s-a făcut pe un aparat Chromatron GCHF 18.3 (R.D.G.), echipat cu detector cu ionizare în flacără. Separările s-au executat cu ajutorul unei coloane din oţel inox, $\varnothing = 3$ mm × × 3 m, conţinînd 5% Carbowax 20 M depus pe Chromosorb W de 100—120 mesh. S-a lucrat în regim izoterm, temperatura coloanei variind între 80 şi 150°C, în funcţie de alcoolul analizat. S-a utilizat azot ca gaz purtător, cu un debit de 25 ml/min. Temperatura la injector s-a menţinut cu 50°C mai mare decît în coloană. S-au injectat probe de 0,2 µl. Datele analizelor s-au prelucrat cu ajutorul unei console CDS Perkin-Elmer tip Sigma 10, conectată la ieşirea amplificatorului electrometric.

În sinteze s-a lucrat cu soluţii apoase concentrate de acid clorhidric (36%). Alcoolul şi catalizatorii se introduc în reactor sub agitare, iar acidul se adaugă la atingerea temperaturii de lucru. A fost verificată etanşeitatea, instalaţiei pentru prevenirea pierderilor de acid. La terminarea reacţiei s-au separat cele două faze. Faza organică a fost spălată de mai multe ori cu apă caldă, tratată apoi cu acid sulfuric concentrat şi spălată din nou cu apă. În final, faza organică s-a distilat, culegîndu-se fracţiunile corespunzătoare.

Rezultate şi discuţii

Clorurile de alchil s-au sintetizat din alcoolii normali corespunzători, în condiţii medii indicate în ecuaţia (1):

$$R-OH + HCl \xrightarrow[Q^+X^-]{91°C;\ MeCl_x} R-Cl + H_2O \qquad (1)$$

S-a urmărit influenţa naturii şi concentraţiei catalizatorului, a temperaturii, a anionului X^-, a turaţiei agitatorului şi a sărurilor de tip $MeCl_x$ (Me = Zn, Ca, Na). Calculul cinetic al datelor experimentale a relevat existenţa unei dependenţe de ordin pseudounu pînă la circa 90% din conversie, conform ecuaţiei (2):

$$\text{viteza} = k_{obs}[R-OH] \qquad (2)$$

Constanta aparentă de viteză a fost determinată în condiţii-standard (91°C, raport molar acid:alcool: catalizator de 2:1:0,1), rezultatele fiind cuprinse în tabelul 1.

Din cele prezentate se constată următoarele:

— sărurile cuaternare simetrice sînt mai eficiente decît cele cu un lanţ alchilic mai lung;

— structurile cu lanţuri alchilice mai lungi favorizează reacţia;

— anionul nu influenţează practic procesul;

— introducerea atomilor de oxigen în lanţul alchilic duce la creşterea hidrofilicităţii cationului cuaternar şi la scăderea efectului catalitic;

Tabelul 1

INFLUENŢA STRUCTURII CATALIZATORULUI ASUPRA VITEZEI DE REACŢIE

Nr. crt.	Catalizator	$k_{obs} \times 10^3$, min^{-1}	Coeficient de corelare
1	$[(C_6H_{13})_4N]$ I	3,80	0,992
2	$[(C_3H_7)_4N]$ Cl	2,00	0,952
3	$[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]$ Cl	1,42	0,987
4	Hyamina 1622	1,27	0,992
5	$[R\ C_7H_7(CH_3)_2N]$ Cl	1,17	0,987
6	$[(C_2H_5)_4N]$ Cl	0,95	0,985
7	$[(C_2H_5)_4N]$ Br	0,95	0,988
8	$[(C_2H_5)_4N]$ I	0,90	0,979
9	Catiotim CB	0,76	0,991
10	Catiotim CM	0,52	0,982
11	Romegal CB	0,24	0,997
12	Catiotim EB	0,23	0,863

— unele produse industriale testate au o eficacitate mai scăzută, totuşi nu se exclude utilizarea lor.

Temperatura influenţează puternic reacţia, după cum se constată din figura 1. În prezenţa clorurii de tetrapropilamoniu, s-au determinat parametrii Arrhenius, rezultînd următoarele valori: $A = 37{,}07$ min^{-1} şi $E = 32{,}5$ kJ/mol.

S-a urmărit în continuare dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia iniţială a catalizatorului (fig. 2). S-a obţinut o variaţie liniară, cu un coeficient de corelare bun. Intersecţia dreptei cu ordonata la origine are loc pentru $k = 0{,}41 \times 10^{-3}$ min^{-1}, valoare ce concordă bine cu cea determinată experimental, în absenţa catalizatorului ($k_{exp} = 0{,}39 \times \times 10^{-3}$ min^{-1}).

Sinteze conduse la turaţii diferite ale agitatorului au dus la dependenţa ilustrată de figura 3. Peste $n = 300$ rot./min., turaţia agitatorului nu mai influenţează constanta de viteză.

Bazat pe aceste date, se propune următorul mecanism de reacţie (ecuaţiile 3 şi 4):

$$Q^+X^-_{org} + Cl^-_{aq} \xrightarrow{repede} Q^+Cl^-_{org} + X^-_{aq} \qquad (3)$$

$$Q^+Cl^-_{org} + R-OH_{org} \xrightarrow{încet} R-Cl_{org} + Q^+OH^-_{aq} \qquad (4)$$

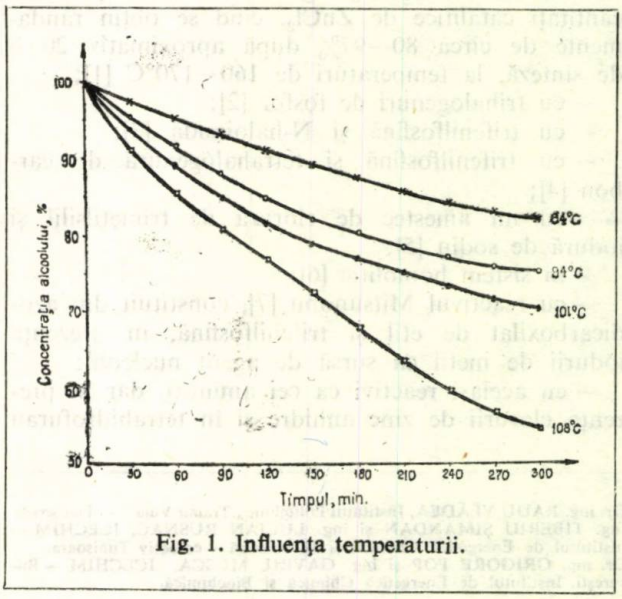


Fig. 1. Influenţa temperaturii.

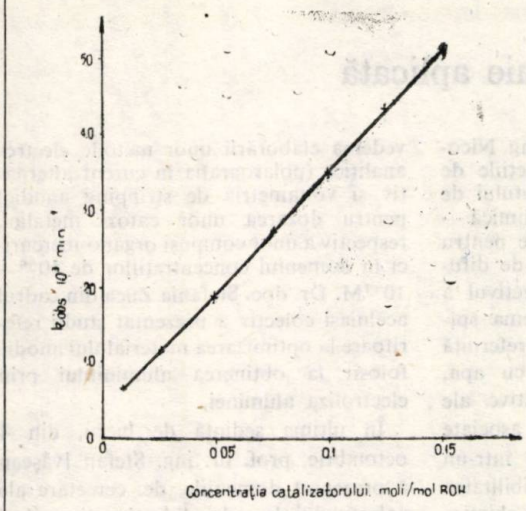


Fig. 2. Influența concentrației catalizatorului de transfer de fază.

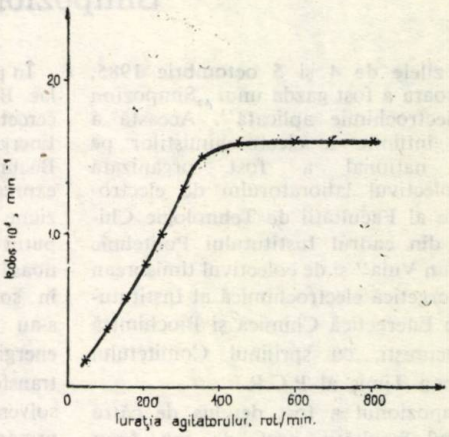


Fig. 3. Influența turației agitatorului.

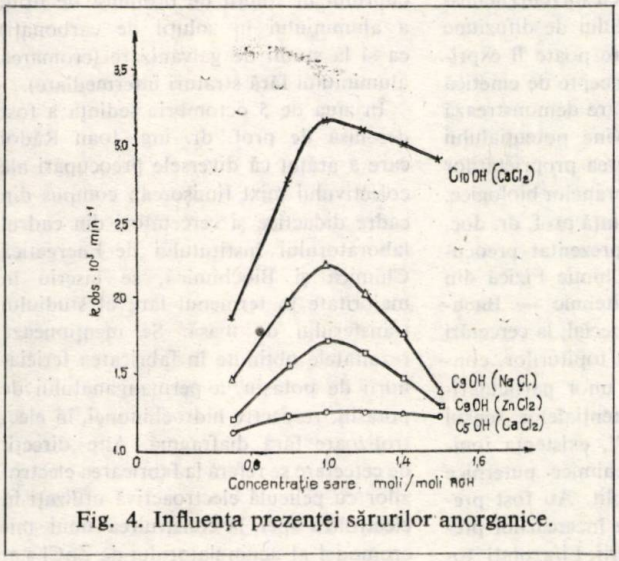


Fig. 4. Influența prezenței sărurilor anorganice.

În concordanță cu expresia ecuației de viteză (ec. 2) rezultă expresia k_{obs}:

$$k_{obs} = k\,[Q^+Cl^-_{org}] \qquad (5)$$

Secvența propusă corespunde, de fapt, mecanismului extractiv al lui Starks [16], pe baza următoarelor argumente:

a) mărirea vitezei de reacție cu creșterea organofilicității sau a volumului ionului cuaternar de amoniu [14, 18,19];

b) dependența liniară a vitezei de reacție de concentrația catalizatorului [11, 20, 21];

c) independența vitezei de reacție de turația agitatoruluiî peste o anumită valoare [17, 19, 21].

S-a constatat că viteza de reacție este pozitiv influențată de prezența unor săruri de tip $MeCl_x$ (Me = Zn, Ca, Na) în mediul de reacție (fig. 4). Prezența sării în concentrație echimoleculară cu alcoolul duce la dublarea vitezei de reacție în cazul alcoolilor mai lungi (C_9, C_{10}) și are un efect pozitiv, dar mai slab, în cazul celor cu catena mai scurtă (C_5). Fenomenul se poate explica prin creșterea tăriei ionice și/sau a concentrației nucleofilului, în faza apoasă, avînd ca rezultantă globală creșterea disponibilității acestuia pentru reacție. Sistemul se complică, însă, prin prezența unor cationi care, în anumite condiții, concură cu cationul cuaternar la asocierea cu anionii prezenți.

Concluzii

Obținerea clorurilor de *n*-alchil în cataliză cu transfer de fază poate reprezenta o variantă viabilă pentru transpunere industrială. Studiul făcut evidențiază influența parametrilor uzuali asupra conversiei și selectivității procesului.

Bibliografie

1. HOUBEN-WEYL, „Methoden der Organischen Chemie", V/3 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, p. 832.
2. HARRISON, G. C. și DIEHL, H., „Organic Synthesis", J. Wiley, New York 1953, p. 370.
3. BOSE, A. K. și LAL, B., Tetrahedron Lett., 1973, p. 3937.
4. FIESER, M. și FIESER, L. F., „Reagents for Organic Synthesis", 4, Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 551.
5. OLAH, G. A., GUPTA, B. G., MALHOTRE, R. și NARANG, S. C., J. Org. Chem., **45**, 1980, p. 1638.
6. JENSEN, F. R. și MODER, T. I., J. Am. Chem.Soc., 97, 1975, p. 2 281.
7. LOIBNER, H. și ZBIRAL, E., Helv. Chem. Acta, **59**, 1976, p. 2 100.
8. PAK-TSUN HO și DAVIES, N., J. Org. Chem., **49**, 1984, p. 3 027.
9. LANDINI, D., MONTANARI, F. și ROLLA, F., Synthesis, **1**, 1974, p. 37.
10. MAKOSZA, M., JERZAK, B. și FEDORYNSKI, N., Rocz. Chem., **49**, 1975, p. 1 783
11. TABUSHI, I., YOSHIDA, Z. și TAKAHASHI, N., J. Am. Chem. Soc., **93** 1971, p. 1 820.
12. HIYAMA, T., TSUKANOKA, M. și NAZAKI, H., J. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 3 713.
13. SASSON, Y. și YANOVICH, M., Tetrahedron, Lett., 1979, p. 3753.
14. BLATT, A. H., „Organic Synthesis", 2, J. Wiley, New York, 1966, p. 399.
15. * * *, „Organicum", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 210.
16. STARKS, C., J. Am. Chem. Soc., 93, 1971, p. 195.
17. HERRIOTT, A. și PICKER, D., J. Am. Chem. Soc., 97, 1975, p. 2 345.
18. LANDINI, D., MAIA, A. și MONTANARI, F., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1975, p. 950.
19. LANDINI, D., MAIA, A. și MONTANARI, F., J. Am. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 2 796.
20. HALPERN, M., SASSON, Y. și RABINOVITZ, M., J. Org. Chem., **48**, 1983, p. 1 022 .
21. STARKS, C. și OWENS, R. J., J. Am. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 3 613.

Intrat în redacție: 16.VII.1985

cronică

Simpozion de electrochimie aplicată

În zilele de 4 şi 5 octombrie 1985, Timişoara a fost gazda unui „Simpozion de electrochimie aplicată". Această a doua întîlnire a electrochimiştilor pe plan naţional a fost organizată de colectivul laboratorului de electrochimie al Facultăţii de Tehnologie Chimică din cadrul Institutului Politehnic „Traian Vuia" şi de colectivul timişorean de energetică electrochimică al Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti, cu sprijinul Comitetului judeţean Timiş al P.C.R.

Simpozionul a fost deschis de către decanul facultăţii, prof. dr. ing. Ioan Drăgoi. În şedinţa de deschidere au luat cuvîntul prof. dr. ing. Coleta De Sabata, rectorul Institutului Politehnic „Traian Vuia", care a arătat că, în cadrul acestui institut, care a împlinit în luna noiembrie 1985. 65 ani de existenţă, electrochimia s-a bucurat de o mare atenţie încă din anul 1949 — an în care a luat fiinţă primul laborator —, iar în prezent, prin crearea colectivului complex de cadre didactice şi personal de cercetare dispune de o puternică bază de cercetare umană şi materială. Ing. Gavril Musca, secretar ştiinţific al Institutului Central de Chimie, directorul Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică, a subliniat importanţa unor asemenea întîlniri de lucru, vizînd în special, raportarea ritmică a rezultatelor privind cercetările din domeniul tehnologiilor electrochimice nepoluante şi din domeniul conversiei electrochimice a energiei. Tovarăşul Posa Constantin, membru în Biroul Comitetului Judeţean de Partid, a arătat că cele 75 de lucrări prezentate spre dezbatere de către participanţii la simpozion reprezintă o oglindire a puternicei dezvoltări a industriilor electrochimice româneşti, multe dintre ele efectuate pe baza unor tehnologii originale.

Din dorinţa de a imprima întîlnirii un pronunţat caracter de lucru simpozionul s-a desfăşurat în continuare sub forma a şapte şedinţe de lucru, fiecare fiind consacrată prezentării direcţiilor de cercetare a unui anumit colectiv de lucru. Această procedură a fost posibilă datorită publicării în avans a lucrărilor prezentate, în extenso, sub forma a două volume (644 pag.). În acest fel, participanţii, luînd cunoştinţă de conţinutul lucrărilor, au putut urmări mai îndeaproape preocupările şi realizările diverselor colective de lucru, iar discuţiile purtate au fost mai eficiente. Lucrările care au suscitat mai mult interes au fost prezentate integral.

În prima şedinţă de lucru dr. ing. Nicolae Bonciocat a prezentat direcţiile de cercetare ale colectivului Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti. Deducînd o extindere pentru expresia clasică a potenţialului de difuziune dată de Henderson, colectivul a putut da un răspuns la problema spinoasă a utilizării electrozilor de referinţă în solvenţi neapoşi miscibili cu apa, s-au putut calcula valori relative ale energiilor de transfer standard, asociate transferului de ioni din apă într-un solvent organic, indicînd şi posibilitatea urmăririi desfăşurării unei reacţii chimice (de exemplu dizolvarea unui metal într-o soluţie acidă) din măsurători ale tensiunii unor elemente de concentraţie. Pentru contactul a două soluţii cu solvenţi nemiscibili expresia potenţialului de difuziune cuprinde un termen care poate fi exprimat doar apelînd la concepte de cinetică de electrod, concluzie care demonstrează rolul principal ce-i revine potenţialului de difuziune în înţelegerea proprietăţilor electrochimice ale membranelor biologice.

În cea de-a doua şedinţă prof. dr. doc. Solomon Sternberg a prezentat preocupările colectivului de Chimie Fizică din cadrul Institutului Politehnic — Bucureşti care se referă, în special, la cercetări în domeniul electrolizei topiturilor, contribuind la clarificarea unor particularităţi, cum sînt: seria potenţialelor, sensul electrolitului „de fond", existenţa ionilor O^{2-}, interacţiuni chimice puternice între electrozi şi electrolit. Au fost prezentate, apoi, rezultatele încercărilor preliminare ale unor baterii Li/azotaţi topiţi/grafit ale căror performanţe sînt promiţătoare.

În următoarea şedinţă de lucru prof. dr. doc. Liviu Oniciu a prezentat direcţiile de cercetare ale colectivului mixt, compus din cadre didactice ale Universităţii şi ale Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică Cluj-Napoca, ale căror preocupări se înscriu în domeniul conversiei electrochimice a energiei (urmărind activarea electrozilor în pile de combustie, optimizarea acumulatorului Ni—Cd şi Na—S) în cel al electrosintezei organice (electrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril, reducerea unor nitroderivaţi aromatici la aminele corespunzătoare) ca şi în cel al fabricării de membrane schimbătoare de ioni atît de necesare în chimia analitică, cît şi în electrolizele industriale.

Prof. dr. doc. Constantin Luca a prezentat orientarea preocupărilor Centrului de Chimie Fizică — Bucureşti în vederea elaborării unor metode electroanalitice (polarografia în curent alternativ şi voltametria de stripping anodic) pentru dozarea unor catozi metalici, respectiv a unor compuşi organo-mercurici în domeniul concentraţiilor de 10^{-6}—10^{-7}M. Dr. doc. Ştefania Zuca din cadrul aceluiaşi colectiv a prezentat studii referitoare la optimizarea materialului anodic folosit la obţinerea aluminiului prin electroliza aluminei.

În ultima şedinţă de lucru, din 4 octombrie, prof. dr. ing. Ştefan Ivăşcan a prezentat domeniile de cercetare ale colectivului de cadre didactice din cadrul Institutului Politehnic — Iaşi, care se referă la studii de coroziune şi protecţie anticorosivă (coroziunea fierului şi a cuprului în soluţii de bromură de litiu, a aluminiului în soluţii de carbonaţi) ca şi la studii de galvanizare (cromarea aluminiului fără straturi intermediare).

În ziua de 5 octombrie şedinţa a fost deschisă de prof. dr. ing. Ioan Rădoi care a arătat că diversele preocupări ale colectivului mixt timişorean compus din cadre didactice şi cercetători din cadrul laboratorului Institutului de Energetică Chimică şi Biochimică, se înscriu în majoritate în termenul larg al studiului transferului de masă. Se menţionează rezultatele obţinute în fabricarea fericianurii de potasiu, a permanganatului de potasiu, respectiv hidrochinonei, în electrolizoare fără diafragmă. Alte direcţii de cercetare se referă la fabricarea electrozilor cu peliculă electroactivă utilizaţi în electroliza apei, la construirea unui micromodel al acumulatorului de ZnCl ş.a.

În ultima şedinţă de lucru, prof. dr. ing. Vasile Cocheci a făcut o trecere în revistă a metodelor electrochimice aplicabile în tehnologia apei, prezentînd apoi experimentări proprii ale colectivului Institutului de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale de preepurare a unor ape reziduale prin electroflotocoagulare.

Au fost prezentate şi preocupările altor colective ca Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase. — Bucureşti, ITIM — Cluj-Napoca etc.

Discuţiile vii care s-au purtat atît în cadrul şedinţelor de lucru, cît şi în afara lor, au oferit posibilitatea unui schimb larg de experienţă între specialişti, fapt prin care „Simpozionul de electrochimie aplicată" şi-a atins scopul.

NEMEŞ MARIA

CONSTANTIN I. CHIRIAC
GETA RĂCARU
FLORENTINA CHIRIAC
DINU CRĂESCU
ION TRUȘCAN

Reactanți pe bază de dimetilformamidă folosiți în chimia organică

C.Z.: 547.298.1:547—41

Se prezintă cercetările principale în domeniul reactanților avînd dimetilformamida ca produs de plecare, insistînd asupra reacțiilor cu multe aplicații. Cazurile principale sînt însoțite de explicarea mecanismului de reacție.

The main investigations in the field of the reagents having dimethylformamide as starting product are presented insisting on the reactions with many applications. The main cases are described accompanied by the explanation of the mecanisms of reaction.

В этой работе мы представляем наиболее важные исследования в области реактантов, имеющих диметилформамид в качестве исходного продукта, подчеркивая реакции с многочисленными приложениями. Наиболее важные случаи сопровождаются объяснением механизма реакции.

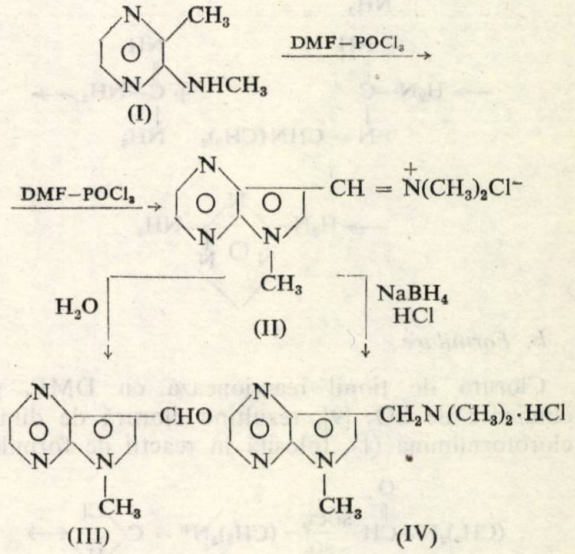
Dintre solvenții aprotici dipolari, dimetilformamida (DMF) are cele mai multe aplicații în chimia organică, atît ca solvent, cît și ca reactant. Singură sau sub formă de aducți (complecși) etc., DMF are o arie largă de aplicații. În combinație cu diferite halogenuri anorganice, poate servi la introducerea grupei formil în cicluri reactive, sub formă de reactant Vilsmeier-Haack [1]. Acizii Lewis formează complecși stabili cu DMF. Complexul BF_3 este suficient de stabil ca să fie purificat fără descompunere [2]. Asemenea complecși măresc mult randamentele la unele reacții care decurg greu sau nu au practic loc, fără adăugare de DMF. Din aceste motive, reacțiile DMF au găsit multe aplicații practice, și prezentarea lor rezumativă ar constitui un imbold pentru noi aplicații. Prezentarea se va face în special, pe grupe de reactanți, deoarece compușii sintetizați sînt foarte diverși.

1. Complecși cu compuși avînd halogen activ

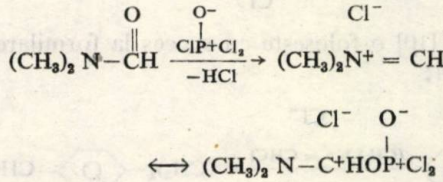
DMF reacționează cu o gamă largă de compuși avînd halogen activ, dintre care, cele cu halogenuri ale fosforului și sulfului au cele mai multe aplicații.

a. Ciclizări

Complexul DMF-$POCl_3$ [3] reacționează cu 2-amino-3-metilpirazină N-metilată (I), conducînd la o sare de imoniu (II). Din aceasta, prin hidroliză sau reducere cu borohidrură de sodiu, rezultă 1-metil-4,7-diazaindol-3-aldehidă (III), respectiv 1-metil-4,7-diazagramină (IV), astfel:



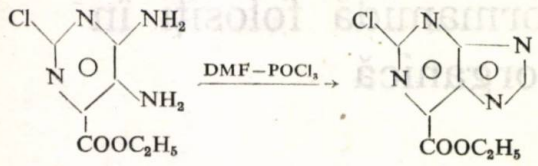
Complexul folosit în această reacție, cunoscut sub denumirea de reactant „Vilsmeier-Haack" [4], are următoarea structură:



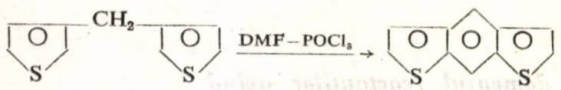
Ciclizarea esterului etilic al acidului 4,5-diamino-2-clor-pirimidin-6-carboxilic cu DMF-$POCl_3$, avînd

Dr. chim. CONSTANTIN I. CHIRIAC, ing. GETA RĂCARU, ing. DINU CRAESCU și subing. ION TRUȘCAN, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.
Ing. FLORENTINA CHIRIAC, Institutul Politehnic — Iași — Facultatea de Construcții.

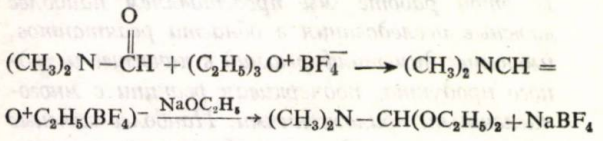
două grupe amino în poziția orto, conduce cu ușurință la formarea ciclului purinic [5], conform reacției:



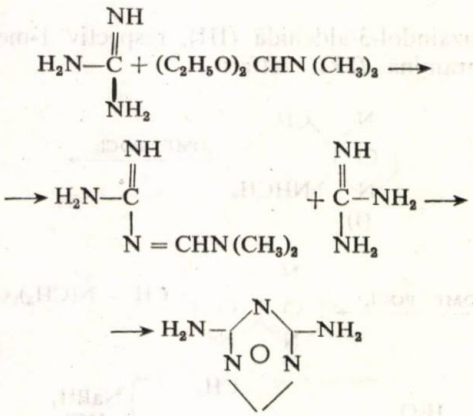
Mai interesantă este reacția 3,3'-ditienilmetanului cu reactant Vilsmeier-Haack, rezultînd benzoditiofen [6]:



Un reactant cu aplicații variate este dietilacetatul dimetilformamidei, preparat de Meerwein [7] din fluoroborat de trietiloxoniu și DMF, după reacția:

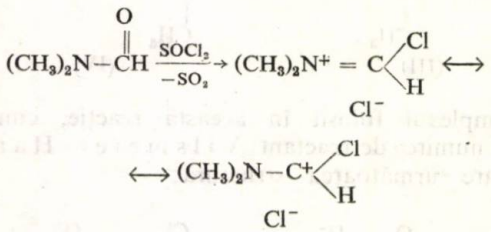


Bredereck [8] îl folosește pentru sinteza 2,4-diamino-*s*-triazinei din guanidină:

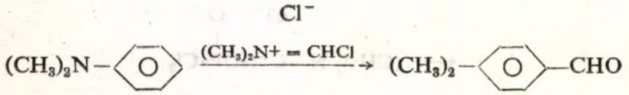


b. Formilare

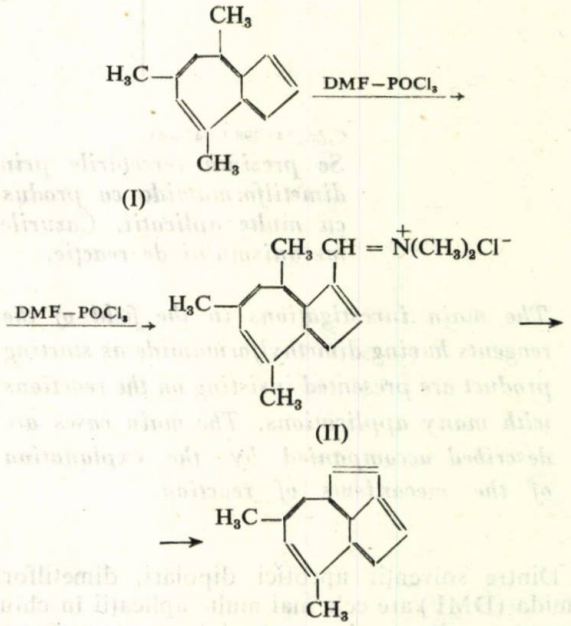
Clorura de tionil reacționează cu DMF, prin eliminare de SO_2 [9], rezultînd clorură de dimetilcloroformimină (1), folosită în reacții de formilare:



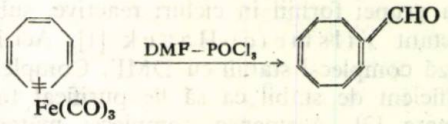
Bosshard [10] o folosește cu succes la formilarea dimetilanilinei:



Același reactant poate servi la formilarea antracenului și antrachinonei [11] sau a pirazolilor [12]. Furanul [13], pirolul [14], indolul [15] sau tiofenul [16] și derivații lor pot fi formilați cu DMF-$POCl_3$. Azulenele pot fi formilate cu DMF-$POCl_3$ [17, 18], iar în unele cazuri formilarea poate fi urmată de ciclizare. Astfel, formilarea 4,6,8-trimetilazulenei (I) conduce la o sare de imoniu (II), care prin ciclizare cu baze conduce la derivatul corespunzător de ciclo-heptatrienopentalenă (III), după reacția [19]:

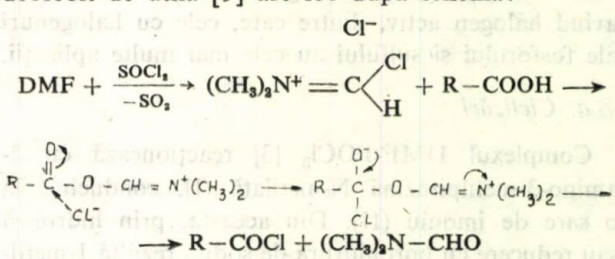


Un interesant exemplu este formilarea ciclo-octatetraenfertricarbonilului [20]:



c. Sinteze de cloruri acide

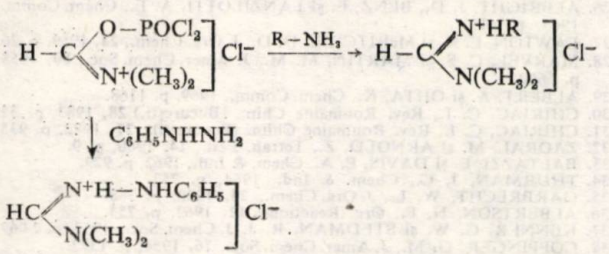
Una dintre metodele clasice pentru sinteza clorurilor acide constă în reacția acizilor carboxilici corespunzători cu clorură de tionil. O serie de acizi carboxilici (p-$O_2N-C_6H_4-COOH$, de ex.) și toți acizii sulfonici nu reacționează însă, cu acest reactant. Dacă se adaugă cîteva picături de DMF la o soluție a unui acid carboxilic în $SOCl_2$, are loc o reacție energică și transformarea rapidă a acidului în clorura acidă respectivă. Această reacție, deosebit de utilă [9] are loc după schema:



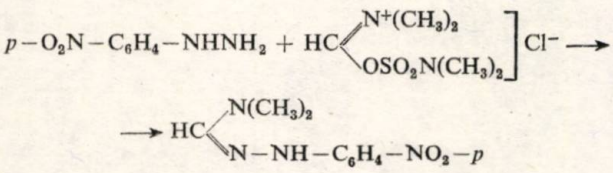
Se observă că DMF se reface continuu, și din acest motiv este necesară o cantitate mică. Prin același procedeu și acizii sulfonici pot fi transformați în sulfocloruri [21].

d. Sinteze de amidine

O altă aplicaţie practică importantă a complecşilor DMF o constituie folosirea lor ca reactanţi pentru sinteze de amidine şi amidrazone. În cazul complexului DMF-$POCl_3$ [22], reacţiile decurg astfel:



Aductul DMF cu clorură de sulfamil sau cu clorură de dimetilsulfamil poate servi în acelaşi scop. Cu *p*-nitrofenilhidrazonă [23] rezultă amidrazona corespunzătoare:



e. Sinteze de formiaţi

Alcoolii primari şi secundari pot fi formilaţi cu aduct DMF-$POCl_3$ [24] sau DMF-$COCl_2$ [25], pe cînd cei terţiari, în aceleaşi condiţii, conduc preponderent la alchene. Sulfoclorurile aromatice formează cu DMF un aduct de forma:

$$[(CH_3)_2N^+ = CH-OSO_2Ar]Cl^-,$$

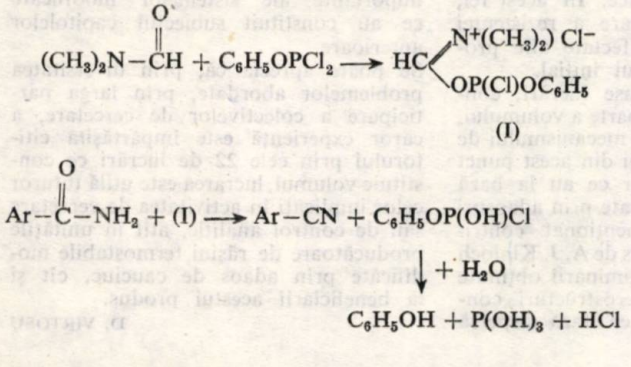
care formilează testosterona cu randament mare [26].

f. Sinteze de nitrili

Lawton şi McRitchie [27] au încercat mai multe metode clasice pentru deshidratarea piromelitamidei la nitrilul respectiv fără succes, dar au reuşit acest lucru folosind complex DMF-$SOCl_2$, la 60°C, timp de 7 h. În condiţii similare, difenileter-2,2′-3,3′-tetracarboxamida conduce la tetranitrilul corespunzător cu randament de 80% [28].

Aductul (complexul) DMF-$POCl_3$ a fost folosit la deshidratarea 3-aminopirazin-2-carboxamidei la 3-aminopirazin-2-carbonitril cu randament de 70% [29].

Aductul fenildiclorofosfit-DMF a fost folosit de către autorii acestui studiu la deshidratarea amidelor la nitrilii respectivi [30], după reacţia:



Acelaşi reactant este corespunzător pentru ciclizarea N,N′-diaroilhidrazinelor la 1,3,4-oxadiazoli cu randamente ridicate [31].

Reactantul Vilsmeier-Haack a mai fost folosit în sinteze de peptide [32] sau sulfamide [23].

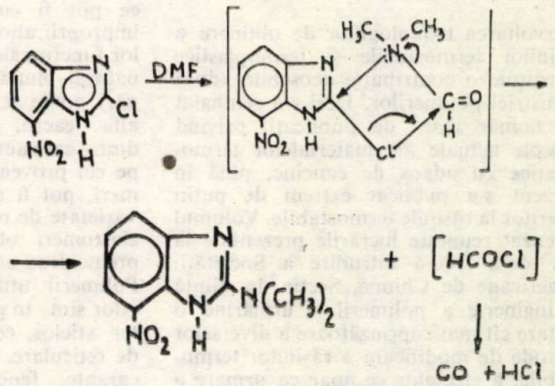
2. Complex DMF – SO_3

Prin barbotare de SO_3 în DMF, la 0°C, rezultă un complex folosit cu succes în deshidratări şi sulfonări. Din aldehide aromatice şi acid hipuric s-au preparat azlactone [33], iar din N,N′-diacilhidrazine rezultă 1,3,4-oxadiazoli [34].

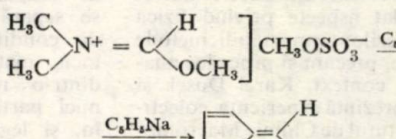
Anhidrida mixtă cu acid lisergic de forma: $R-COOSO_3^-$ reacţionează cu amine, rezultînd amide cu importanţă biologică [35]. În condiţii similare, complexul DMF-SO_3 formează anhidride mixte cu acizi aminici acilaţi, care pot servi pentru sinteze de peptide [36, 37].

3. Sinteze de amide şi amine

Clorurile sau anhidridele acizilor carboxilici reacţionează cu DMF, rezultînd dimetilamide. Astfel, N,N′-dimetilbenzamida se obţine cu randament de 90% din clorură de benzoil şi DMF [38]. Prin încălzirea îndelungată a *p*-nitroclorbenzenului cu DMF, se obţine N,N′-dimetil-*p*-nitroanilină [39]. O reacţie similară prezintă 2-clor-5-nitrobenzimidazolul [40], astfel:



Aductul DMF cu dimetilsulfat reacţionează cu ciclopentadienilsodiu în tetrahidrofuran, la temperatură joasă, sub azot, rezultînd 6-dimetilaminofulvenă [41], după reacţia:



Concluzii

DMF formează complecşi (aducţi), cu aplicaţii variate în sinteza organică.

Subiectul fiind foarte vast, s-au prezentat în rezumat numai sintezele folosite mai frecvent şi cu perspective largi de diversificare, însoţite de explicarea mecanismelor pentru cazurile mai deosebite.

Bibliografie

1. VILSMEIR, A. şi HAACK, B., Chem. Ber., 60, 1927, p. 119.
2. MUETTERTIES, E. L. şi ROCHOW, E. G., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 490.
3. KLUTCHKO, S., HANSEN, H. V. şi MELTZER, R., I. J. Org. Chem., 30, 1965, p. 3454.
4. SMITH, G. F., J. Chem. Soc., 1954, p. 3842.
5. CLARK, J. şi LISTER, J. H., J. Chem. Soc., 1961, p. 5048.
6. AHMED, M., ASHBY, J. şi METF COHN, O., Chem. Comm., 1970, p. 1094.
7. MEERWEIN, H., FLORIAN, W., SCHÖN, N. şi STOPP, G., Ann., 641, 1961, p. 1.
8. BREDERECK, H., EFFENBERGER, F. şi HOFMAN, A., Chem. Ber., 97, 1964, p. 61.
9. BOSSHARD, H. H., MARY, R., SCHMIDT, E. şi ZOLLINGER, H., Helv. Chem., Acta, 42, 1959, p. 1653.
10. BOSSHARD, H. şi ZOLLINGER, H., Helv. Chem. Acta, 42, 1959, p. 1659.
11. KALISCHER, GR., Org. Synth., 20, 1940, p. 11; J. Amer. Chem. Soc., 60, 1938, p. 2556.
12. FINAR, I. L. şi LORD, G. H., J. Chem.Soc., 1959, p. 1819.
13. TRAYNELIS, V. J. şi MISKEL, J. J., J. Org. Chem., 22, 1957, p. 1269.
14. SILVERSTEIN, R. M., WILLARD, C. şi KOCHLER, R. C., J. Org. Chem., 20, 1955, p. 668.
15. SMITH, G. F., J. Chem.Soc., 1954, p. 3842.
16. CAMPAIGNE, E. şi ARCHER, N. L., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 898.
17. HAFNER, K. şi BERNARD, C., Angew. Chem., 69, 1957, p. 533.
18. TREIBS, N., Chem. Ber., 92, 1959, p. 141.
19. HAFNER, K. şi SCHNEIDER, J., 624, 1959, p. 37.
20. JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J. şi RANDALL, G. L., Chem. Comm., 1969, p. 595.
21. GREGORY, W. A., S. U. A. Brevet. 2.888.486; C.A., 53, 1959, p. 19978.
22. BREDERECK, H., GOMPER, R. şi REMPER, H., Chem. Ber., 92, 1959, p. 837.
23. SCOTT, F. L. şi BARRY, J. A., Tetrah. Lett., 1968, p. 2457.
24. YOUSSEFYCH, R. D., Tetrah. Lett., 1964, p. 2161.
25. ARNOLD, Z., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1961, p. 1723.
26. ALBRIGHT, J. D., BENZ, E. şi LANZILOTTI, A. E., Chem. Comm., 1965, p. 413.
27. LAWTON, E. A. şi McRITCHIE, D. D., J. Org. Chem., 24, 1959, p. 26.
28. MARVEL, C. S. şi MARTIN, M. M., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 6600.
29. ALBERT, A. şi OHTA, K., Chem. Comm., 1969, p. 1168.
30. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim. (Bucureşti,) 28, 1983, p. 33.
31. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim. (Bucureşti)., 27, 1982, p. 935.
32. ZAORAL, M. şi ARNOLD, Z., Tetrah. Lett., 14, 1960, p. 9.
33. BALTAZZI, E. şi DAVIS, E. A., Chem. & Ind., 1962, p. 929.
34. THURMAN, J. C., Chem. & Ind., 1964, p. 752.
35. GARBRECHT, W. L., J. Org. Chem., 24, 1959, p. 368.
36. ALBERTSON, N. F., Org. Reactions, 12, 1962, p. 255.
37. KENNER, G. W. şi STEDMAN, R. J. J. Chem. Soc., 1952, p. 2 069.
38. COPPINGER, G. M., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1372.
39. LORD, M. V. şi WALLACE, F., J. Chem. Soc., (C), 1966, p. 95.
40. JOSEPH, L. şi ALBERT, A. H., J. Heterocyclic Chem., 3, 1966, p. 107.
41. HAFNER, K. şi KÖNIG, C., Org. Synth., 47, 1967, p. 52.

Intrat în redacţie: 11.III.1985

recenzii

* * * Ruber — Modified Thermoset Resins. **Răşini termostabile modificate prin adaos de cauciuc.** Editori C. K. Riew şi J. K. Gillham, American Chemical Society, Washington, DC, 1984, 372 pag.

Dezvoltarea tehnologiilor de obţinere a răşinilor termostabile şi termoplastice constituie o contribuţie deosebită adusă industriei polimerilor. Deşi s-a semnalat un număr mare de publicaţii privind aspecte actuale ale materialelor termoplastice cu adaos de cauciuc, pînă în prezent s-a publicat extrem de puţin referitor la răşinile termostabile. Volumul recenzat reuneşte lucrările prezentate la cea de-a 186-a întrunire a Societăţii Americane de Chimie, Secţia de ştiinţă şi inginerie a polimerilor, urmărind o tratare cît mai cuprinzătoare a diverselor metode de modificare a răşinilor termostabile, a efectelor ce apar ca urmare a acestor modificări, avînd în vedere, totodată, şi elaborarea unor modele teoretice de caracterizare a diverselor sisteme luate în studiu.

Primul din cele patru capitole ale volumului grupează contribuţiile acelor autori care au abordat aspecte privind fizica şi chimia polimerilor termostabili, metode de polimerizare, precum şi procedee analitice. În acest context, Karel Dusek şi colaboratorii prezintă experienţa colectivului de la Institutul de Chimie Macromoleculară din Praga în legătură cu îmbunătăţirea rezistenţei la rupere a răşinilor epoxi şi, legat de aceasta, posibilitatea înlocuirii acrilonitrilului, care prin proprietăţile sale cancerigene îl fac impropriu utilizării drept constituent al răşinilor destinate fabricării unor produse ce vin în contact direct sau indirect cu corpul uman. În cadrul preocupărilor privind găsirea de noi materiale, se situează şi lucrarea colectivului condus de M. A. Linné de la Universitatea Lehigh. Din grupa uleiurilor ce prezintă grupe funcţionale speciale, numai uleiul de ricin are în prezent importanţă comercială şi aceasta doar în zonele cu climă tropicală. Pornind de la aceste considerente, autorii au testat posibilitatea utilizării uleiurilor cu grupe hidroxil provenind de la plante ce pot fi cultivate în zone climatice improprii altor culturi. În afara grupărilor funcţionale deja existente în produsul natural, numărul sau tipul acestor grupări poate fi mărit prin epoxidare sau alte reacţii. Aceste uleiuri epoxidate, dintre care autorii pun un accent deosebit pe cel provenind de la Lesquerella palmeri, pot fi polimerizate printr-o mare varietate de reacţii, conducînd, deci, la elastomeri obţinuţi în întregime prin prelucrarea unor produse naturale.

Polimerii utilizaţi la realizarea adezivilor sînt, în general, materiale cu caracter sticlos, ce prezintă un grad ridicat de reticulare. Ca urmare, acestea devin casante, fenomene ce împiedică utilizarea lor în anumite domenii. Una dintre metodele cele mai larg utilizate de ameliorare din acest punct de vedere a calităţii sistemelor epoxidice îl constituie adăugarea unui elastomer, care, în timpul operaţiei de condiţionare, se separă ca fază distinctă. Reacţiile de condiţionare sînt astfel controlate încît materialul final este constituit dintr-o matrice epoxi care prezintă mici particule de elastomer dispersate în, şi legate de matrice. În acest fel, se produce o ameliorare a rezistenţei la rupere, fără a fi afectate alte proprietăţi ale materialului iniţial.

Următorul grup de şase lucrări, constituind cea de-a doua parte a volumului, se referă la studiul mecanismului de rupere şi al comportării din acest punct de vedere al adezivilor ce au la bază materiale epoxi modificate prin adaosuri de elastomeri. De menţionat contribuţia colectivului condus de A. J. Kinloch privind rezultatele preliminarii obţinute în realizarea unei microstructuri constituite din cauciuc ca fază dispersă într-o matrice de poliimidă, precum şi cea a lui E. M. Yorkgitis, privind posibilitatea utilizării polisiloxanilor în ameliorarea proprietăţilor răşinilor epoxi. Iniţial omogen, sistemul format din materialul termostabil şi adaosul de cauciuc va prezenta, la un anumit grad de conversie, un proces de separare în matrice a unor porţiuni cu un conţinut mai mare de cauciuc. Acest proces continuă pînă cînd matricea termostabilă atinge o conversie corespunzătoare punctului de gel sau pînă cînd capătă un caracter vitros. Proprietăţile mecanice ale produsului rezultat sînt strîns legate de morfologia realizată în cursul procesului de separare a fazelor. Rezultă astfel că posibilitatea formulării unor reţete adecvate, sau alegerea corespunzătoare a metodei de condiţionare în scopul realizării morfologiei dorite prezintă o importanţă deosebită. R. J. J. Williams şi colaboratorii oferă un model teoretic privind procesul de separare a fazelor în timpul polimerizării materialelor termostabile. Această lucrare, împreună cu contribuţiile altor cinci colective constituie cel de-al treilea capitol al volumului, destinat studiului morfologiei şi proprietăţilor mecanice ale răşinilor termostabile cu adaos de cauciuc.

În final, sînt prezentate cîteva aplicaţii importante ale sistemelor modificate ce au constituit subiectul capitolelor anterioare.

Se poate aprecia că, prin diversitatea problemelor abordate, prin larga participare a colectivelor de cercetare, a căror experienţă este împărtăşită cititorului prin cele 22 de lucrări ce constituie volumul, lucrarea este utilă tuturor celor implicaţi în activitatea de cercetare sau de control analitic, atît în unităţile producătoare de răşini termostabile modificate prin adaos de cauciuc, cît şi la beneficiarii acestui produs.

D. VÎRTOSU

NICOLAE VOICULESCU
LUCIA DOMINTE
MIHAELA SPIRATOS

Reacțiile liganzilor coordinați. XII. Reacția trietilaluminiului cu bisdimetilglioximații de Ni(II), Pd(II) și Cu(II)

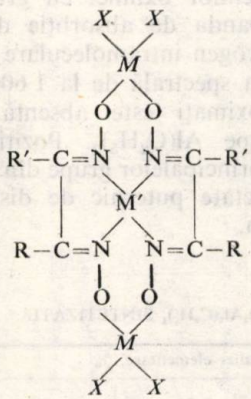
C.Z.: 54—386:547.256.2

Analizele chimice, spectrele de absorbție în IR, spectrele de RMN și măsurătorile magnetice arată că derivații aluminiu-organici ai bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) se formează prin înlocuirea punților de hidrogen, O—H. . .O, existente în chelat, cu punți O—Al—O. Imaginile de difracție cu raze X arată că toți compușii sînt amorfi.

The chemical analyses, the IR absorption spectra, the NMR spectra and the magnetic measurements show that the aluminium organic derivatives of Ni(II), Pd(II) and Cu(II) bisdimethylglioximates are formed by the replacement of the O—H. . . O hydrogen bridges existing in the chelate, with O—Al—O bridges. The X rays diffraction images show that all the compounds are amorphous.

Химический анализ, ИК абсорбционные спектры, ЯМР спектры и магнитные измерения показывают, что алюминий-органические производные бисдиметилглиоксиматов Ni(III), Pd(III) и Cu(III) образуются замещением водородных мостиков, O—H. . .O, существующих в хелате, на мостики O—Al—O. Рентгеновские дифракционные картины показывают, что все продукты аморфны.

În lucrările anterioare au fost studiați compușii cu structură macrociclică (I), obținuți prin substituția punților de hidrogen, O—H . . . O, existente în bisdimetilglioximații de Ni(II) Pd(II), și Cu(II) cu grupe MX_2 [1—5]:



(I)

unde R = R′ = CH_3, C_6H_5; M = Al și B; M' = Ni, Pd și Cu; X = F, Cl, C_2H_5, i—C_4H_9, C_6H_5.

Recent, Stephens [6] a izolat și caracterizat complecși de tipul (I) unde R = R′ = H, CH_3, C_6H_5 și R = H, R′ = CH_3, prin adăugarea aductului $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ la glioximații de Ni(II).

Dr. chim. NICOLAE VOICULESCU, chim. LUCIA DOMINTE și chim. MIHAELA SPIRATOS, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

În această lucrare se prezintă compușii izolați din reacția bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) cu $Al(C_2H_5)_3$ sub formă de pulberi. Compușii au fost caracterizați prin analize elementare, spectre de absorbție în IR, spectre RMN, difracție de raze X și măsurători magnetice.

Partea experimentală

Compușii M(II) $(DMGH)_2$ (DMGH este radicalul dimetilglioximei coordinate); M(II) = Ni(II), Pd(II) și Cu(II) au fost preparați după o metodă prezentată în literatură [7].

Solvenții utilizați ca mediu de reacție și ca agenți de spălare au fost anhidrizați cu sodiu metalic tras în fire și distilați de pe sodiu, în prezența benzofenonei, ca indicator de anhidrizare.

Reacțiile bisdimetilglioximaților cu $Al(C_2H_5)_3$ și manipularea compușilor noi s-au efectuat în atmosferă de azot uscat, în vase Schlenk.

$Ni(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ s-a obținut prin adăugarea treptată și sub agitare continuă a trietilaluminiului în toluen, peste suspensia de bisdimetilglioximat de nichel în heptan. Imediat, soluția s-a colorat în brun, vasul de reacție s-a încălzit și s-a separat un produs portocaliu. Amestecul de reacție s-a mai agitat cîteva ore și, apoi, fracțiunea lichidă s-a îndepărtat prin decantare. Produsul nou s-a spălat de cîteva ori cu porțiuni mici de heptan rece și s-a uscat în vid, cu o ușoară încălzire a vasului de reacție.

$Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ s-a preparat prin adăugarea derivatului de aluminiu, $Al(C_2H_5)_3$, în toluen, peste suspensia de Pd(II) $(DMGH)_2$, în heptan sau toluen. Soluția s-a colorat verde-închis. Izolarea produsului nou, pulbere galben-verzuie, s-a efectuat prin metoda descrisă în cazul derivatului cu nichel.

$Cu(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$. Bisdimetilglioximatul de Cu(II), fin mojarat și uscat la 105°C, s-a introdus într-un vas Schlenk și, sub atmosferă de azot uscat, s-a adăugat heptan anhidru și proaspăt distilat. Peste suspensia de Cu(II) $(DMGH)_2$ în heptan, bine răcită cu gheață, s-a adăugat soluția de $Al(C_2H_5)_3$ în toluen, sub agitare continuă. Din fracțiunea lichidă, după evaporarea solventului în vacuum, s-a obținut, la rece, o pulbere verde-oliv. Produsul a fost spălat de cîteva ori cu heptan rece și uscat în vid.

Analizele chimice ale produșilor sintetizați sînt prezentate în tabelul 1.

Spectrele de absorbție în IR pentru domeniul 3 600—650 cm^{-1} au fost înregistrate cu un aparat Unicam SP-200 pe probe pastilate în KBr.

Spectrele de RMN au fost înregistrate la temperatura camerei, utilizînd un spectrometru JEOL-JNM-C-6 OHL de 60 MHz.

Verificarea proprietăților magnetice s-a realizat cu o balanță Gouy într-un cîmp magnetic neomogen, la temperatura camerei.

Imaginile de difracție cu raze X au fost obținute prin metoda pulberilor cu un aparat TUR M-60, utilizînd radiația CuKα și filtru de nichel. Probele au fost expuse în tuburi de sticlă Lindemann la 40 KV și 12 mA, timp de 8 h.

Masa moleculară a produsului $Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ s-a determinat prin metoda crioscopică în benzen.

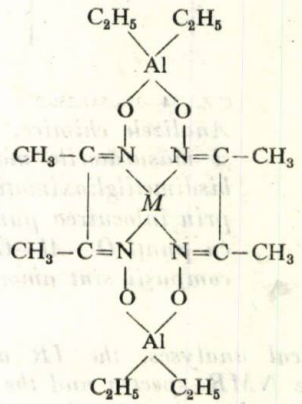
Rezultate și discuții

Reacția dintre trietilaluminiu și bisdimetilglioximații de nichel (II), paladiu (II) și cupru (II) are loc după următoarea schemă:

$$M(II)\,(DMGH)_2 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow M(II)\,(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4 + 2C_2H_6$$

Raportul dintre chelat și derivatul aluminiu-organic de 1:2 este dictat de numărul de legături de hidrogen existente în chelat.

Mecanismul de formare a compușilor noi, prin înlocuirea punților de hidrogen intramoleculare, OH . . . O, din chelat, cu punți O-Al-O, poate fi redat în două trepte [3]. În prima treaptă are loc formarea aductului nestabil dintre o moleculă de bisdimetilglioximat și două molecule de $Al(C_2H_5)_3$, stabilindu-se două legături dative Al ← O. În treapta a doua are loc eliminarea a două molecule de etan, cu formarea compușilor de substituție, corespunzători formulei (II):



(II)

unde: M = Ni(II), Pd(II), Cu(II)

Prin introducerea punților de aluminiu în molecula oximelor coordinate apar cicluri hexaatomice fără atomi de carbon, M—N—O—Al—O—N.

Înlocuirea hidrogenilor oximici din bisdimetilglioximații de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) cu grupe $Al(C_2H_5)_2$ duce la modificări manifestate în spectrul de absorbție în IR (tabelul 2).

Astfel, regiunea spectrală de la 3 600—700 cm^{-1} se caracterizează prin dispariția benzilor de absorbție caracteristice vibrației grupărilor OH, ca urmare a înlocuirii hidrogenilor oximici cu grupe $Al(C_2H_5)_2$. De asemenea, banda de absorbție determinată de legăturile de hidrogen intramoleculare puternice care apare în regiunea spectrală de la 1 600—1 800 cm^{-1} în bisdimetilglioximați este absentă în compușii acestora cu grupe $Al(C_2H_5)_2$. Pozițiile maximelor de absorbție ale principalelor grupe din ligand C = N, NO nu sînt afectate puternic de dispariția legăturilor de hidrogen.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE COMBINAȚIILOR M (II) $(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ SINTETIZATE

Compusul	Culoarea	Analize elementare, %				
		C calculat/găsit	H calculat/găsit	N calculat/găsit	Al calculat/găsit	M calculat/găsit
$Ni(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	portocalie	42,04 / 42,00	7,00 / 6,90	12,26 / 12,00	11,82 / 12,00	12,85 / 13,00
$Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ *	galben-verzui	38,06 / 38,50	6,34 / 5,80	11,10 / 11,00	10,70 / 11,00	21,09 / 21,65
$Cu(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	verde-oliv	41,59 / 42,00	6,93 / 6,55	12,13 / 12,11	11,69 / 11,35	13,76 / 13,40

* Masă moleculară crioscopic în benzen = 509

Tabelul 2

SPECTRELE DE ABSORBȚIE ÎN IR (VALORILE ÎN cm^{-1})

Compusul	OH	OH	C=N	NO	NO	OH
$Ni(DMGH)_2$	2 350	1 780	1 560	1 233	1 100	900
$Ni(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	—	—	1 578	1 238	1 098	—
$Pd(DMGH)_2$	2 340	1 710	1 565	1 245	1 080	900
$Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	—	—	1 580	1 232	1 095	—
$Cu(DMGH)_2$	2 600	—	1 590	1 212	1 109	—
$Cu(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	—	—	1 568	1 198	1 075	—

Tabelul 3

SPECTRELE DE ABSORBȚIE ÎN IR ÎN DOMENIUL 700—300 cm^{-1}

Compusul	OH	OH	C=N	NO	NO	NO
$Ni(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	250	330	420	518	595	
$Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	250	322 370	425	518	560	645
$Cu(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$	250	370	480	—	—	—

Regiunea spectrală 700—300 cm^{-1} se caracterizează prin apariția unor benzi, datorită oscilațiilor de valență Al—*E* (*E*=C, O, N) (tabelul 3).

Substituția punților de hidrogen cu grupe $Al(C_2H_5)_2$ a fost pusă în evidență și prin spectre de rezonanță protonică ^1H, prin identificarea semnalelor protonilor grupelor alchil legate de atomul de aluminiu și ai liganzilor [8].

Combinațiile aluminiu-organice ale bisdimetilglioximaților de Ni (II), Pd (II) și Cu (II) sînt substanțe solide, colorate, instabile față de aer, umezeală, acizi și baze. Reacția de hidroliză și alcooliză are loc cu degajare de căldură, cu refacerea chelaților, care se recunosc după culoare.

Produsul $Pd(DMG)_2Al_2(C_2H_5)_4$ este solubil în benzen, toluen, eter, *n*-heptan; produșii cu nichel și cupru sînt foarte puțin solubili în benzen imediat după izolare, și prin ședere devin insolubili, ceea ce sugerează o structură polimeră.

Măsurătorile magnetice efectuate la compușii izolați arată că aceștia sînt diamagnetici. Diamagnetismul pune în evidență faptul că structura planară a chelaților nu este modificată prin substituția hidrogenilor cu grupe $Al(C_2H_5)_2$.

Deși toți chelații au structură cristalină [9—11], imaginile de difracție cu raze X ale derivaților aluminiu-organici ai bisdimetilglioximaților arată că aceste combinații au o structură amorfă.

Bibliografie

1. SCHRAUZER, G. N., Chem. Ber., 95, 1962, p. 1 438.
2. VOICULESCU, N. și POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., 17, 1972, p. 719.
3. VOICULESCU, N., POPESCU, I. și ROMAN, L., Rev. Roumaine Chim., 18, 1973, p. 1 595.
4. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., 20, 1975, p. 1 071.
5. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., 22, 1977, p. 237.
6. STEPHENS, F., VAGG, R. S. și WATTON, E. C. Inorg. Chim. Acta, 47, 1981, p. 98.
7. BASU, C., COOK, G. M. și BELFORD, R. L., Inorg. Chem., 3, 1964, p. 1 361.
8. VOICULESCU, N., AIRINEI, A. și POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim. 19, 1974, p. 399.
9. WILLIAMS, D. E., WOHLAUER, G. și RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc. 81, 1959, p. 755.
10. MERRITT JR., L. L., Analyt. Chem., 25, 1953, p. 718.
11. FRASSON, E., ZANNETI, R., BARDI, R., BEZZI, S. și GIACOMETTI, G., J. Inorg. Nuclear Chem., 8, 1958, p. 452.

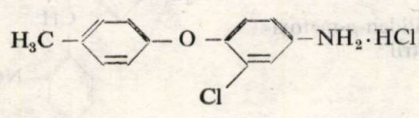
Intrat în redacție: 12.VII.1985

brevete

DERIVAT DE 1,1'-OXIBISAMINOBENZEN CLORHIDRAT ȘI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 85568

Compusul descris în invenție lărgește gama clorhidraților de 1,1'-oxibisaminobenzen cu un nou derivat cu structura corespunzătoare formulei:



produs cristalin, alb, cu punct de topire 172—175°C. Procedeul de obținere a derivatului, conform formulei, constă în tratarea 1,1'-oxibis-(2-clor-4-amino-4'-metil)-benzen cu o soluție de HCl 15%, la o temperatură de maximum 30°C. Produsul brut se purifică din izopropanol.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:
— se lărgește gama produselor din această clasă;
— se realizează un produs nou cu activitate biologică.

Dosar nr. 109758
Data înregistrării: 18.01.1983
Data publicării: 28.02.1985
Int. Cl[3]: Co7C93/14

Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București

DINU ZĂVOIANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
OLGA CUZA
RODICA ZĂVOIANU

Hidroliza nitrililor

Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden--*p*-metoxifenilacetonitril

C.Z.: 547.239.2:542.938

În scopul punerii în evidență a efectelor electronice care intervin în reacțiile organice, se studiază comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta nesaturați derivați de la benziliden p-metoxifenil-acetonitril, determinîndu-se constantele de viteză și parametrii de activare.

In order to render evident the influence of some electronic effects on the molecule of some aromatic unsatured alpha, beta nitriles, the paper investigates the behaviour to alkaline hydrolysis of the benzylidene p-methoxyphenylacetonitrile substituted in the nucleus. On the basis of alkaline hydrolysis constants, the activation parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

С целью выявить электронные эффекты, происходящие в органических реакциях изучается поведение при щелочном гидролизе некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-метоксифенилацетонитрила, определяя константы скорости и параметры активации.

Într-o serie de note [1—4] s-a urmărit comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor nitrili aromatici alfa, beta-nesaturați în vederea stabilirii influențelor pe care le prezintă diverșii substituenți din nucleul aromatic asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

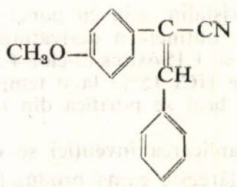
Astfel, din studiile efectuate s-a constatat că reacția de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturați este influențată de efectele electronice exercitate de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni grefați pe nucleul aromatic.

În continuarea cercetărilor, în această notă sînt prezentate rezultatele obținute la hidroliza alcalină a unei serii de nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril.

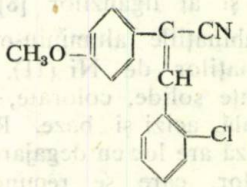
Nitrilii studiați din punct de vedere cinetic sînt următorii:

p-metoxifenilacetonitril $CH_3O-C_6H_4-CH_2-CN$

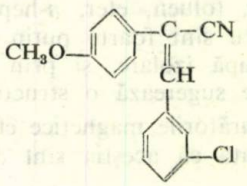
benziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril



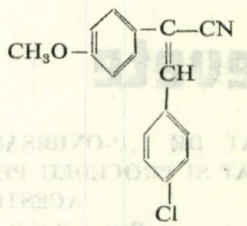
o-clorbenziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril



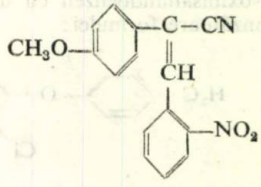
m-clorbenziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril



p-clorbenziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril

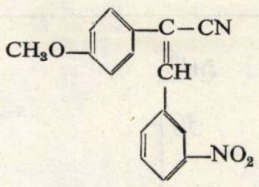


o-nitrobenziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril

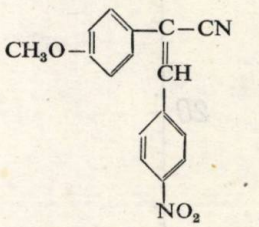


Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. OLGA CUZA și student RODICA ZĂVOIANU. Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

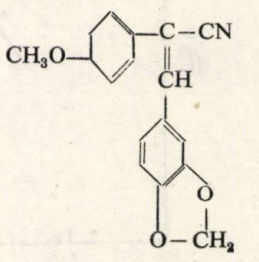
m-nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril



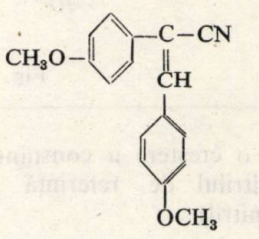
p-nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril



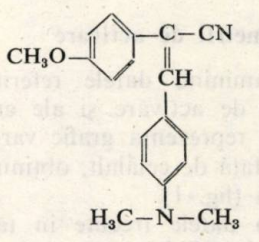
3,4-dioximetilenbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril



p-metoxibenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril



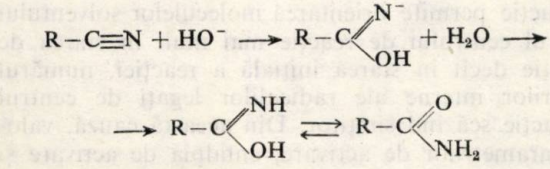
p-dimetilaminobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril



Nitrilii studiaţi au fost sintetizaţi conform datelor din literatură [5], iar hidroliza lor alcalină a fost efectuată după tehnica experimentală folosită în cercetările anterioare [6]. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Interpretarea rezultatelor

Din examinarea datelor cuprinse în tabelele 1 şi 2, se observă că reacţia de hidroliză alcalină a seriei de nitrili studiaţi decurge după ecuaţia reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă mecanismul propus de R e m i c k [7], care constă în atacul nucleofil al ionului oxidril HO^- asupra atomului de carbon al grupării funcţionale nitril:



Tabelul 1

HIDROLIZA NITRILILOR α, β NESATURAŢI LA 99,8°C; a = 0,2480 mol/l; b = 0,9980 mol/l

p-Metoxifenilacetonitril		Benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,33	0,0350	0,5	0,0130	0,5	0,0134
0,5	0,0661	1	0,0273	1	0,0279
0,66	0,0885	2	0,0468	1,5	0,0381
0,83	0,0991	3	0,0615	2	0,0475
1	0,1077	5	0,0857	4	0,0746
k_{mediu} = 0,597±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,104±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,109±0,02 l/mol·h	
m-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0127	0,5	0,0139	1	0,0169
1	0,0267	1	0,0290	1,5	0,0240
2	0,0462	1,5	0,0387	2	0,0335
3	0,0611	2	0,0478	2,5	0,0397
5	0,0850	4	0,0751		
k_{mediu} = 0,102±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,111±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,071±0,01 l/mol·h	
m-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Metoxibenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0094	0,5	0,0087	0,5	0,0143
1	0,0184	1	0,0178	1	0,0298
1,5	0,0298	1,5	0,0282	1,5	0,0386
2	0,0367	2	0,0355	2	0,0489
2,5	0,0421	2,5	0,0412	4	0,0765
k_{mediu} = 0,079±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,074±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,115±0,01 l/mol·h	
3,4-Dioximetilenbenziliden *p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril			
t, h	x	t, h	x		
0	0	0	0		
0,5	0,0161	0,5	0,0137		
1	0,0293	1	0,0299		
1,5	0,0391	1,5	0,0388		
2	0,0532	2	0,0486		
2,5	0,0855	2,5	0,0766		
k_{mediu} = 0,123±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,114±0,01 l/mol·h			

În tabelul 3, sînt consemnate valorile parametrilor de activare, energia de activare, entalpia de activare şi entropia de activare, calculate cu ajutorul constantelor de viteză.

Din datele prezentate în tabelul 3 se observă că prin introducerea electronilor π în molecula nitrilului de referinţă (*p*-metoxifenilacetonitril) are loc o conjugare caracteristică sistemelor alfa, beta-nesaturate, care determină o polarizare inversă a grupării funcţionale nitril. Din această cauză, con-

Tabelul 2

HIDROLIZA NITRILILOR α, β-NESATURAȚI LA 117°C;
a = 0,2480 mol/l; b = 0,9980 mol/l

p-Metoxifenilacetonitril		Benziliden-*p*-metoxi-fenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0702	0,25	0,0136	0,5	0,0301
0,42	0,1044	0,5	0,0289	0,75	0,0400
0,58	0,1213	0,75	0,0398	1	0,0529
0,75	0,1390	1	0,0517	1,25	0,0631
		1,25	0,0620	1,35	0,0706
k_{mediu} = 1,302±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,236±0,02 l/mol·h		k_{mediu} = 0,245±0,01 l/mol·h	
m-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0280	0,5	0,0299	0,5	0,0235
0,75	0,0395	0,75	0,0405	0,75	0,0359
1	0,0511	1	0,0537	1	0,0438
1,25	0,0609	1,25	0,0642	1,25	0,0531
1,5	0,0698	1,5	0,0711	1,5	0,0629
k_{mediu} = 0,232±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,248±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,199±0,01 l/mol·h	
m-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Metoxibenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril	
t, h	*x*	*t*, h	*x*	*t*, h	*x*
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0244	0,5	0,0231	0,25	0,0123
0,75	0,0367	0,75	0,363	0,5	0,0337
1	0,0447	1	0,0445	0,75	0,0489
1,25	0,0535	1,25	0,0530	1	0,0592
1,5	0,0633	1,5	0,0635	1,25	0,0689
k_{mediu} = 0,207±0,02 l/mol·h		k_{mediu} = 0,204±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,275±0,01 l/mol·h	
3,4-Dioximetilenben-ziliden-*p*-metoxifenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenziliden-*p*-metoxifenilacetonitril			
t, h	*x*	*t*, h	*x*		
0	0	0	0		
0,5	0,0341	0,25	0,0118		
0,75	0,0498	0,5	0,0332		
1	0,0610	0,75	0,0484		
1,25	0,0700	1	0,0587		
		1,25	0,0680		
k_{mediu} = 0,293±0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,267±0,01 l/mol·h			

stantele de viteză la cele două temperaturi scad simțitor pentru întreaga serie de nitrili alfa, beta-nesaturați comparativ cu nitrilul de referință (*p*-metoxifenilacetonitril).

O altă constatare interesantă este prezentată de introducerea grupării nitro —NO_2 puternic atrăgătoare de electroni în molecula nitrilului (benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril) care duce la scăderea constantelor de viteză, în timp ce grupările respingătoare de electroni (Cl și —$N(CH_3)_2$) determină o creștere a constantelor de viteză în raport cu nitrilul de referință (benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril).

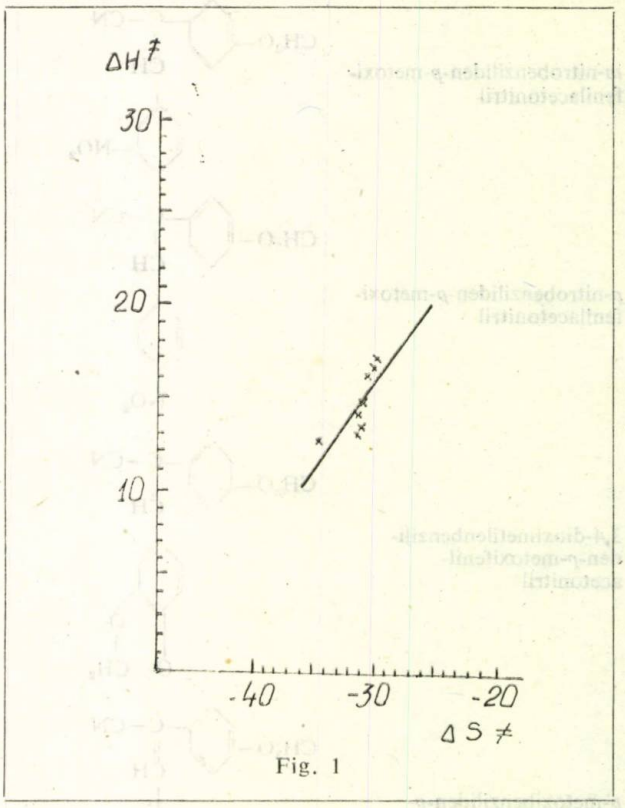


Fig. 1

Parametrii de activare

Examinînd datele referitoare la valorile entropiilor de activare și ale entalpiilor de activare, se poate reprezenta grafic variația celor doi parametri unul față de celălalt, obținîndu-se o dreaptă caracteristică (fig. 1).

Din datele trecute în tabelul 3, se constată că seria benziliden-*p*-metoxifenilacetonitrilului prezintă entalpii și entropii de activare mai mari decît pentru nitrilul de referință, *p*-metoxifenilacetonitrilul. Această creștere a valorilor parametrilor de activare se poate interpreta prin efectele inductive și electromere, care determină o accentuare a inhibiției polare a solvatării centrului de reacție, mai mult în starea de tranziție a reacției decît în starea inițială.

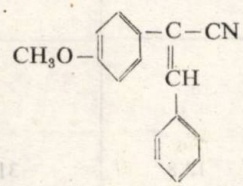
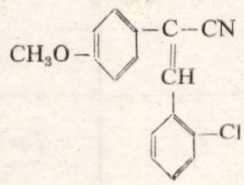
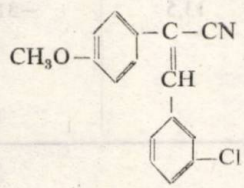
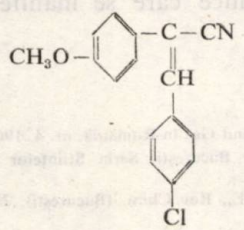
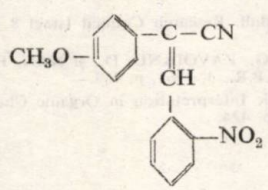
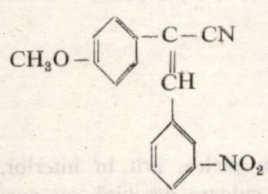
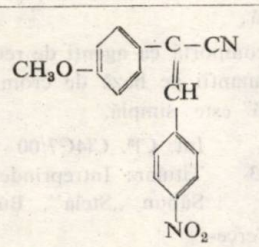
În cazul nitrililor care conțin gruparea nitro în moleculă, se constată că prezența grupării NO_2 în poziția meta diminuează inhibiția polară a solvatării centrului de reacție în comparație cu izomerul *p*-NO_2.

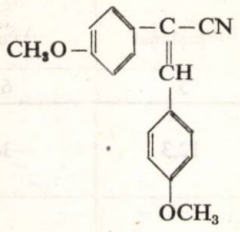
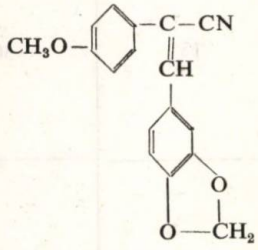
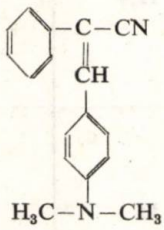
Diferența de comportare între izomerii meta- și para-NO_2 se poate explica prin faptul că în poziția meta se manifestă numai efectul inductiv — I, pe cînd în poziția para acționează ambele efecte I și — E.

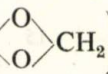
Diminuarea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție permite orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacție mai mult în starea de tranziție decît în starea inițială a reacției, numărul mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție scăzînd simțitor. Din această cauză, valorile parametrilor de activare, entalpia de activare și

Tabelul 3

VALORILE ENERGIEI, ENTALPIEI ȘI ENTROPIEI DE ACTIVARE ALE NITRILILOR α, β-NESATURAȚI

Structură nitril	$k_{99,8°C}$ 1/mol.h	$k_{117°C}$ 1/mol.h	E kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$ u.e.
1	2	3	4	5	6
	0,597	1,302	13,1	12,3	−34,4
	0,104	0,236	13,8	13	−30,9
	0,109	0,245	13,6	12,8	−31
	0,102	0,232	13,8	13	−30,8
	0,111	0,248	15	14,2	−31
	0,071	0,199	17,3	16,5	−30
	0,079	0,207	16,4	15,6	−30,4
	0,074	0,204	17,1	16,3	−30,3

1	2	3	4	5	6
	0,115	0,275	14,7	13,9	−31,1
	0,123	0,293	14,6	13,8	−31,2
	0,114	0,0267	14,3	13,5	−31,1

entropia de activare scad. Efectul de diminuare a inhibiţiei polare a centrului de reacţie este şi mai accentuat în cazul substituenţilor respingători de electroni (Cl, OCH_3, $N(CH_3)_2$ şi ). Diferenţele dintre izomerii care conţin Cl se datoresc faptului că în poziţia meta se manifestă numai efectul — I în timp ce în poziţiile orto şi para se manifestă cele două efecte — I şi — E, rezultanta lor fiind + E.

În concluzie, prin studiul hidrolizei alcaline a seriei de nitrili alfa, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-*p*-metoxifenilacetonitril, au fost puse în evidenţă efectele electronice care se manifestă în cursul reacţiei.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry, Oil and Gas in Romania, nr. 4, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., Analele Univ. Bucureşti, Seria Ştiinţelor Naturii, nr. 2, 197 , p. 183.
3. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), 22, nr. 8, 1972, p. 464.
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 6, 1977, p. 518.
5. PATAI, S., şi ISRAELI, Y., Bull. Research Council Israel 8 A, 1959, p. 179. C.A. 55, 1961, 3500 f.
6. ANGELESCU, E., VASILIU, G., ZĂVOIANU, D., şi NAN, F., Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 3, 1961, p. 459.
7. REMICK, A. E. în ,,Electronic Interpretation in Organic Chemistry'', New York, John Wiley 1949, p. 424.

Intrat în redacţie: 15.VI.1984

brevete

PRODUS PENTRU NEUTRALIZAREA ŞI RETANAREA PIEILOR

Brevet R.S.R. nr. 87836

Produsul pentru neutralizare şi retanare, obţinut conform invenţiei, folosit în industria pielăriei, este format din 85—95 p. gr. amine şi amide rezultate din condensarea anhidridei ftalice cu dietanolamină şi 5—15 p. gr. săruri ale alcoolului 2-etilhexilic sulfatat, rezultate din neutralizarea acidului 2-etilhexilic sulfatat cu hidroxid de sodiu sau dietanolamină.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— produsul dă o neutralizare uniformă a flotei de tăbăcire;

— neutralizează uniform pielea, atît în interior, cît şi la suprafaţă, dînd piei de culoare deschisă, cu pori foarte fini şi moliciune accentuată;

— în băile de tanare se comportă ca agenţi de retanare;

— sînt compatibili cu tananţii pe bază de crom;

— tehnologia de sinteză este simplă.

Dosar nr. 111342 Int. Cl³. C14C7/00

Data înregistrării: 20.06.1983 Titular: Intreprinderea de

Data publicării: 30.10.1985 Săpun ,,Stela'', Bucureşti

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti

GHEORGHE BORA
LUCIA BEU
JANA RUSSU
DORIN BREAZU
ILEANA FĂRCĂȘANU
ANDREI FABIAN
ȘTEFANIA TODOR

Sinteza și proprietățile unor antiinflamatori și antireumatici de tip esteric

C.Z.: 615.36

În scopul diminuării caracterului acid al unor medicamente antireumatice de tip acid (Indometacin, Paduden, Ibufenac, Fenbufen) s-au sintetizat o serie de esteri ai acestor acizi cu diferiți aminoalcooli. Se discută condițiile de reacție și se caracterizează fizico-chimic substanțele noi obținute, urmărindu-se și viteza de hidroliză a esterilor, în condiții de pH asemănătoare corpului uman. O parte din substanțe au fost supuse testărilor farmacologice privind activitatea lor antiflogistică.

With a view to diminish the acid character of some antirheumatic drugs of acid type, (Indometacin, Paduden, Ibufenac, Fenbufen) a series of esters of these acids with different aminoalcohols were synthesized. The paper discusses the reaction conditions and characterizes the substances prepared from a physico-chemical point of view and observes the rate of external hydrolysis of the esters under pH conditions similar to the human body. Some of these substances were subjected to pharmacologic tests to study their antifloggistic activity.

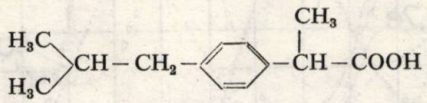
С целью уменьшения кислотного характера некоторых антиревматических лекарств кислотного типа (Indometacin, Paduden, Ibufenac, Fenbufen) был синтезирован ряд эфиров этих кислот с различными аминоспиртами. Обсуждаются условия реакции и характеризуются с физико-химической точки зрения вновь полученные вещества, изучая также скорость гидролиза эфиров в условиях pH, подобных существующим в человеческом теле. Часть веществ подвергалась фармакологическим испытаниям по антифлогистическому действию.

Clasa medicamentelor antireumatice este dominată de produsele din seria acizilor fenilpropionici și fenilacetici (Indometacin, Paduden, Ibufenac, Fenbufen). Dezavantajul acestor produse constă în faptul că, fiind de tip acid, produc iritații ale mucoasei gastrice și din această cauză sînt contraindicate la bolnavii cu afecțiuni gastrice.

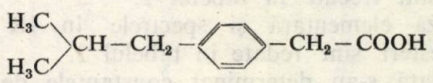
Pentru a diminua acțiunea lor iritantă, s-a sintetizat o serie de esteri ai acestor acizi cu proprietăți antireumatice și antiinflamatoare. Plecînd de la premisa că radicalul alchilaminelor intră în structura mai multor substanțe medicamentoase, în special a acelor medicamente care prezintă o acțiune asupra sistemului nervos, autorii și-au propus o esterificare între aminoalcooli și acizi cu proprietăți antireumatice.

Acizii antireumatici folosiți au fost medicamentele antireumatice cel mai des întîlnite în practica medicală și studiate în Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice [1]:

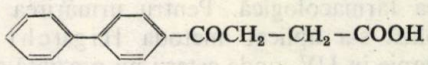
– acid izobutilfenilpropionic (Paduden, Brufen)



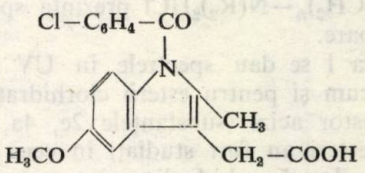
– acid izobutilfenilacetic (Ibufenac)



– acid 3-(4-bifenilcarbonil)-propionic (Fenbufen)

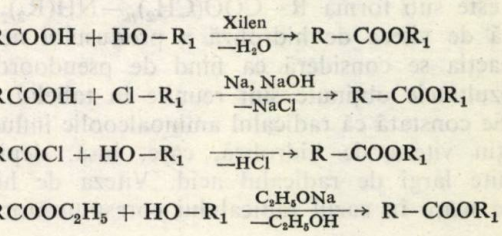


– acid 1-(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metil indolil-3-acetic (Indometacin) [2, 5]:



iar aminoalcoolii: etanolamină, dietilaminoetanol, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol, 3-dimetilamino-2-metil-1-propanol.

Metodele generale de esterificare folosite în acest caz au fost clasificate în patru grupe: *A*, *B*, *C*, *D*, în funcție de agenții de condensare:



Chim. GHEORGHE BORA, dr. chim. LUCIA BEU, chim. JANA RUSSU chim. DORIN BREAZU, chim. ILEANA FĂRCĂȘANU și chim. ȘTEFANIA TODOR, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj Napoca.
Dr. med. ANDREI FABIAN, Institutul de Medicină și Farmacie — Cluj Napoca.

Tabelul 1

FORMULA CHIMICĂ A ESTERILOR OBȚINUȚI: R–COOR$_1$

1. R_1 = H Indometacin
1a. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$
1b. $R_1 = -CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
1c. $R_1 = -CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$

2. R_1 = H Paduden
2a. $R_1 = -CH_2-CH_2-NH_2$
2b. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
2c. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$
2d. $R_1 = -CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
2e. $R_1 = -CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$

3. R_1 = H Ibufenac
3a. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
3b. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$
3c. $R_1 = -CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
3d. $R_1 = -CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$

4. R_1 = H Fenbufen
4a. $R_1 = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$
4b. $R_1 = -CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
4c. $R_1 = -CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$

Esterii obținuți sînt trecuți în tabelul 1.

Metodele de sinteză cele mai eficace s-au constatat a fi metodele *A* și *B*, care prezintă randamentele cele mai ridicate și tehnologia cea mai simplă [3, 4]. Esterificarea după metoda *A* s-a efectuat într-un mediu nepolar, folosind drept catalizator rășini acide schimbătoare de ioni. Folosirea acestor rășini schimbătoare de ioni duce la obținerea de randamente ridicate, peste 85–90%, și totodată la reducerea substanțială a timpului de esterificare. Esterii rezultați au fost caracterizați sub formă de clorhidrați, care prezintă o formă cristalină ușor de recristalizat și de purificat. Randamentele esterificării, punctele de fierbere a esterilor, punctele de topire a clorhidraților, precum și indicii de refracție sînt trecute în tabelul 2.

Analiza elementară și spectrele în IR pentru acești esteri sînt redate în tabelul 3.

Totodată s-au determinat constantele de hidroliză ale acestor esteri, constante ce pot fi corelate cu activitatea farmacologică. Pentru urmărirea reacției de hidroliză s-a aplicat metoda Higuchi [6] prin spectroscopie în UV, unde esterii nu prezintă extincții puternice asemenea acizilor de plecare. Acizii de tipul R–COOH și clorhidrații esterilor lor $R-COO(CH_2)_n-N(R_2)_2HCl$ prezintă spectre foarte asemănătoare.

În figura 1 se dau spectrele în UV pentru trei acizi, precum și pentru esterii clorhidrați corespunzători acestor acizi (substanțele 2e, 4a, 1b).

Acești esteri au fost studiați în ceea ce privește capacitatea lor de a hidroliza și a pune în libertate substanța activă. Considerînd faptul că forma curentă de administrare este enterosolubilă, hidroliza s-a studiat în tampon $pH = 9$. Pentru esterii de forma $R-COO-(CH_2)_n-N(R_2)_2$, viteza de hidroliză în soluție alcalină, dacă esterul cuplează un proton și este sub forma $R-COO(CH_2)_n-\overset{+}{N}H(R_2)_2$, crește față de viteza de hidroliză a produsului neionizat. Reacția se consideră ca fiind de pseudoordinul I. Rezultatele obținute sînt reunite în tabelul 4.

Se constată că radicalul aminoalcoolic influențează puțin viteza de hidroliză, care, însă, depinde în limite largi de radicalul acid. Viteza de hidroliză este mare în cazul radicalului corespunzător Brufe-

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICE ALE ESTERILOR OBȚINUȚI

Nr. crt.	Compus	Randament, %	p.f., °C/mm Hg	p.t., °C clorhidrați	n_D^{20}
1	1a	81	185–160/3	136–139	1,5160
2	1b	86	165–169/3	180–183	1,5194
3	1c	82	110–111/25	188–190	1,5162
4	2a	55	168–169/0,6	105–108	1,5190
5	2b	80	198–202/12	117–119	1,5009
6	2c	85	185–190/10	110–112	1,5075
7	2d	79	180–181/0,4	143–144	1,5016
8	2e	89	264–265/10	166–168	1,4929
9	3a	84	182–185/12	150–151	1,5060
10	3b	80	224–226/11	100–102	1,4950
11	3c	78	191–192/12	98–100	1,5020
12	3d	77	255–257/9	140–142	1,4950
13	4a	78	275–278/10	137–139	1,4830
14	4b	89	248–250/9	98–101	1,5045
15	4c	79	259–261/9	165–167	1,4925

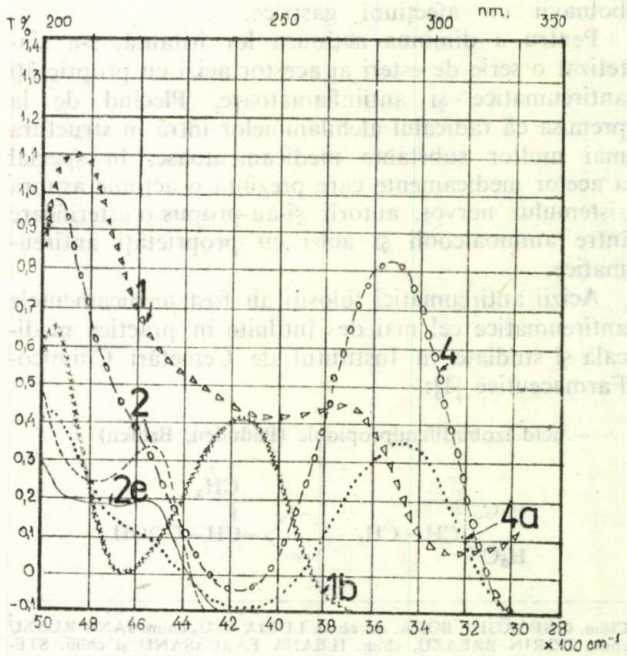


Fig. 1. Spectrele în UV ale cîtorva esteri, comparativ cu acizii corespunzători.

Tabelul 3

ANALIZA ELEMENTARĂ ŞI SPECTRELE ÎN IR PENTRU ESTERII CLORHIDRAŢI

Nr. crt.	Compus	Formulă moleculară	Analiză elementară N % calculat găsit	Spectre în IR, cm^{-1}			
				$\upsilon \overset{+}{N}H$	υ C=O ester	υ C=O cetonă	υ C—O
1	1a	$C_{25}H_{29}O_4ClN_2 \cdot HCl$ 492,90	5,68 5,5	2 740	1 735	1 600	1 110
2	1b	$C_{24}H_{27}O_4ClN_2 \cdot HCl$ 478,9	5,84 6,00	2 750	1 720	1 600	1 100
3	1c	$C_{25}H_{29}O_4ClN_2 \cdot HCl$ 492,9	5,68 5,8	2 750	1 725	1 600	1 115
4	2a	$C_{15}H_{23}O_2N \cdot HCl$ 285,45	4,9 5,00	2 750	1 730	—	1 170
5	2b	$C_{17}H_{27}O_2N \cdot HCl$ 313,45	4,46 4,6	2 750	1 740	—	1 165
6	2c	$C_{19}H_{31}O_2N \cdot HCl$ 341,45	4,10 4,0	2 760	1 745	—	1 165
7	2d	$C_{18}H_{29}O_2N \cdot HCl$ 327,45	4,27 4,5	2 760	1 740	—	1 165
8	2e	$C_{19}H_{31}O_2N \cdot HCl$ 341,45	4,10 4,3	2 740	1 730	—	1 170
9	3a	$C_{16}H_{25}O_2N \cdot HCl$ 299,45	4,67 4,5	2 745	1 750	—	1 160
10	3b	$C_{18}H_{29}O_2N \cdot HCl$ 327,45	4,27 4,4	2 740	1 750	—	1 140
11	3c	$C_{17}H_{27}O_2N \cdot HCl$ 313,45	4,46 4,7	2 770	1 735	—	1 170
12	3d	$C_{18}H_{29}O_2N \cdot HCl$ 327,45	4,27 4,4	2 760	1 745	—	1 170
1	4a	$C_{22}H_{27}O_3N \cdot HCl$ 389,45	3,59 3,67	2 730	1 750	1 680	1 165
14	4b	$C_{21}H_{25}O_3N \cdot HCl$ 375,45	3,72 3,8	2 740	1 743	1 685	1 170
15	4c	$C_{22}H_{27}O_3N \cdot HCl$ 389,45	3,59 3,49	2 740	1 740	1 687	1 160

nului, şi mai mică (de circa 20 de ori) în cazul radicalului corespunzător Indometacinului. Vitezele sînt totuşi suficient de mari pentru a elibera acidul în perioade utile din punct de vedere fiziologic.

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR DE HIDROLIZĂ LA CÎTIVA DINTRE ESTERII STUDIAŢI

Nr. crt.	Compus	Conţinut, moli/l: C_0	K observat/1/h
1	1b	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$
2	1c	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-2}$
3	2e	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$
4	4b	$21,4 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$
5	4c	$21,40 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$

O parte din esteri au fost supuşi testărilor farmacologice privind proprietatea antiflogistică. În acest scop s-a folosit metoda pletismometrică. Rezultatele testărilor farmacologice sînt trecute în tabelul 5.

Experienţele au fost efectuate pe şobolani, metoda utilizată fiind cea folosită de Wilhelmi [7].

Substanţele testate farmacologic prezintă efecte antiflogistice comparabile cu Diclofenacul sodic (Voltaren). La substanţa la s-a observat un puternic efect analgezic (observaţie clinică), iar la substanţele 2e şi 4a s-a observat şi un efect de sedare asupra animalelor de experienţă (observaţie clinică).

Partea experimentală

Punctele de topire sînt necorectate. Spectrele în IR s-au efectuat cu un spectrofotometru Carl Zeiss Iena în pastile de bromură de potasiu.

Tabelul 5

REZULTATUL TESTĂRILOR FARMACOLOGICE

Nr. crt.	Substanța (compus)	Volumul, %			
		inițial	1 h	3 h	4,5 h
1	martor (ser fiziologic)	100	40,28 ± 5,0	61,85 ± 4,2	89,10 ± 4,5
2	Voltaren	100	24,15 ± 2,3	26,70 ± 5,0	69,76 ± 5,0
3	1a	100	45,80 ± 3,0	56,66 ± 2,1	76,66 ± 4,2
4	1b	100	28,33 ± 4,0	31,66 ± 3,2	63,33 ± 4,1
5	2e	100	32,21 ± 6,2	47,50 ± 4,5	58,88 ± 3,0
6	2a	100	39,80 ± 4,2	54,75 ± 3,4	73,91 ± 5,0
7	4a	100	40,54 ± 1,0	39,71 ± 2,5	37,77 ± 3,6

Sinteza esterilor. Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux și separator de apă, se introduc 0,5 moli acid, 0,52 moli aminoalcool, xilen și un cationit puternic acid (rășină schimbătoare de ioni). Se refluxează 7—15 h, interval în care se separă apa. După îndepărtarea totală a apei din sistem, se distilă xilenul la presiune normală, după care, la vid, se distilă esterul aminoalcoolic. Esterii sub formă de bază liberă sînt substanțe lichide care se pot trece în clorhidrați prin tratarea cu izopropanol saturat cu acid clorhidric gazos. Acești esteri ai aminoalcoolilor sub formă de clorhidrat se pot recristaliza din diferiți solvenți polari.

Studiul fizico-chimic. Substanțele au fost dublu recristalizate și au fost caracterizate prin constantele fizice și prin analiza elementară (tabelele 2 și 3). Toate substanțele folosite au avut o concentrație de peste 99,0%. Toți reactivii folosiți au avut puritate p.a., tampon *p*H = 9,0, după Saurensen. Determinările spectrale s-au efectuat cu un spectrofotometru Specord UV VIS Carl Zeiss Yena, în soluție-tampon *p*H = 9. Determinarea *p*H-ului s-a făcut cu un *p*H-metru Digital, tip *p*H-100.
Soluțiile cu concentrațiile cuprinse în tabelul 4 au fost făcute în tampon *p*H = 9,0, în flacoane închise și s-au menținut la temperatura de 25±1°C. S-au prelucrat probe de 10 ml la intervale determinate și s-au extras de 3 ori cu 10 ml cloroform, după care s-au extras cu 1 ml soluție de hidroxid de sodiu 1N. Straturile cloroformice reunite au fost evaporate la sec, sub vid, la temperatura de 25°C și reluate cu 10—100 ml tampon *p*H = 9,0 și s-a determinat spectrofotometric conținutul de ester nehidrolizat. S-au verificat metoda de extracție și hidroliza esterului pe amestecuri model și s-a constatat că extracția este completă în aceste condiții. S-a verificat, de asemenea, hidroliza esterului în condițiile de extracție și s-a constatat că ea este neglijabilă pentru intervalul de lucru necesitat.

Testarea farmacologică privind activitatea antiflogistică a esterilor sintetizați. Experiențele au fost efectuate pe șobolani albi Wiston-Bratislava de ambele sexe și cu greutatea cuprinsă între 150 și 200 g. Șobolanii au fost împărțiți în 3 loturi, fiecare cuprinzînd 6 animale. Metoda utilizată a fost cea folosită de Wilhelmi. Ca substanță flogogenă s-a utilizat o suspensie de caolină 10%, care s-a administrat în laba dreaptă posterioară a șobolanilor, iar ca substanță de referință s-a utilizat Diclofenacul sodic (Voltaren) ale cărui proprietăți antiflogistice sînt cunoscute. Lotul nr. 3 nu a primit substanțe medicamentoase. La acest lot s-a injectat ser fiziologic intraperitoneal, în condiții asemănătoare celor cărora li s-au administrat substanțele medicamentoase. Înainte de începerea experienței prin metoda volumetrică, s-a determinat volumul labei șobolanului, după care s-a injectat substanța medicamentoasă, respectiv serul fiziologic intraperitoneal. La 30 min după injectarea intraperitoneală a soluției medicamentoase, s-a administrat 0,5 ml suspensie de caolină 10% în laba posterioară dreaptă a șobolanului. S-a urmărit volumetric creșterea volumului labei prin metoda pletismometrică pentru a se constata apariția edemului (tabelul 5).

Concluzii

În concluzie, s-au sintetizat și caracterizat din punct de vedere fizico-chimic noi esteri, plecînd de la acizi cu proprietăți antireumatice și diverși aminoalcooli.

S-au fixat parametrii de reacție privind sinteza acestor esteri și s-a urmărit viteza de hidroliză în condiții de *p*H asemănătoare corpului uman.

Substanțele testate farmacologic prezintă efecte antiflogistice, la șobolani, comparabile cu Diclofenacul sodic (Voltaren).

La substanța 1a s-a observat un puternic efect analgezic (observație clinică), iar la substanțele 2e și 4a s-au observat și un efect de sedare asupra animalelor de experiență (observație clinică).

Bibliografie

1. BEU, L., BORA, G., FĂRCĂȘANU, I., și RUSSU, J., Brevet R.S.R. 67262, 1978.
2. BEU, L., BORA, G., POPA, V., SĂLĂJAN, M., Brevet R.S.R. 72425, 1979.
3. SEROVA, N. A., VECSLER, M., A., MARCOVA, E., V., Himicesco-Farmaceuticeskii J. IV, mart. 1970, p. 35.
4. KLOSA, J., J. Pract. Chem. 35, 1967, p. 313.
5. BOLTZE, K., H., BRENDLER, O., JACOBI, H., OPITZ, W., Arzneimittel Forschung, 30, 1980, p. 1 313.
6. HIGUCHI, T., HAVINGA, A., BUSSE, L. V., J. Am. Farm. Assoc., Sci, Ed. 39, 1950, p. 405.
7. HIDEO NAKAMURA, YUICHI YOKOYAMA, SATORU MOTOYOSHSI. Folia Pharmacol. 79, 1982, p. 509.

Intrat în redacție: 4.VII.1985

ABDEL WAHAB A BAYOUMI
ION TOCAN

Utilizarea soluțiilor micelare pentru creșterea factorului de recuperare a petrolului din zăcămintele de hidrocarburi fluide*

C.Z.: 622.276.4

S-au efectuat studii experimentale cu ajutorul unei instalații de laborator construită în acest scop, obținînd rezultate concludente cu privire la utilizarea soluțiilor micelare în procesele de exploatare secundară și terțiară a zăcămintelor de hidrocarburi fluide.

Micellar solutions were introduced recently as a new technique for the secondary and tertiary recovery of oil. A dimensionally scaled laboratory model was designed for the purpose of carrying out an experimental research using a micellar solution as a recovery agent.

Мицелярные растворы использовались на практике эксплуатации залежей жидких углеводородов сравнительно недавно, в рамках нового способа вторичной и третичной эксплуатации нефти. В связи с этим, для разработки темы из которой вышла настоящая статья проектировали и конструировали лабораторную модель с помощью которой проводились экспериментальные исследования, используя как рабочий агент мицелярные растворы.

Pentru obținerea unor creșteri mai substanțiale ale factorului final de recuperare a țițeiului din zăcămintele de hidrocarburi fluide, în prezent sînt experimentate noi procedee bazate pe utilizarea unor agenți de lucru cu care se poate realiza dislocuirea mai eficientă a țițeiului din spațiul poros existent în rezervorul subteran de hidrocarburi.

Dintre acestea, procedeul dislocuirii țițeiului prin injectarea sub presiune în zăcămînt a unor dopuri de soluții micelare întrunește trăsăturile de bază ale procedeului dislocuirii cu apă (water flooding) și ale procedeului dislocuirii miscibile (miscible displacement) și se dovedește deosebit de eficient pentru spălarea țițeiului remanent din zăcămintele de petrol, în cadrul proceselor de injecție ce se aplică atît în faza de exploatare secundară, cît și în cea de exploatare terțiară.

Compoziția dopului de soluție micelară

La alcătuirea unei astfel de soluții participă cel puțin trei substanțe componente. De exemplu, pentru formarea soluției micelare utilizabilă într-un proces de dislocuire sînt suficiente următoarele substanțe: o hidrocarbură, un agent tensioactiv și apă [7—10]. La acestea se poate adăuga un cosurfactant.

Pentru prepararea soluției micelare utilizate în experimentele care s-au efectuat în vederea elaborării acestei lucrări au fost folosite următoarele substanțe: petrol lampant (hidrocarbura) în proporție de 40—50%, sulfonat de petrol (agentul tensioactiv) în proporție de 7—10%, apă (3% NaCl) în proporție de 36—50% și alcool izopropilic (cosurfactant) în proporție de 3—4%.

Ca aspect, soluțiile micelare se prezintă sub forma de microemulsii, fiind diferite de emulsiile obișnuite prin dimensiunile particulelor. Astfel, în timp ce emulsiile sînt alcătuite din particule cu diametrul de ordinul a 10^{-4} mm și mai mare, dimensiunile micelelor sînt cuprinse în intervalul de valori 10^{-6}—10^{-4} mm [4—6] (denumirea de „micele" descrie structura de agregat a unor molecule de săpun dizolvate într-un solvent, aceste agregate de molecule formîndu-se cînd concentrația de agent tensioactiv depășește o anumită valoare minimă).

Partea experimentală

În scopul efectuării cercetărilor experimentale, s-a construit o instalație de laborator în care mediul poros alcătuit din nisip cuarțos a fost plasat într-un recipient (model fizic simulînd zăcămîntul de petrol) confecționat din material plastic transparent, pentru

* Articol prezentat la cel de-al 7-lea Seminar de producție al Corporației Egiptene de Petrol, Cairo, noiembrie 1982.

Prof. dr. ing. ION TOCAN, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea Forajul Sondelor și Explorarea Zăcămintelor de Petrol și Gaze.
Dr. ing. ABDEL WAHAB A BAYOUMI, Al-Azhar University. Faculty of Engineering — Cairo.

a se putea realiza înregistrarea fotografică a secvențelor procesului de dislocuire.

Procedeul de lucru pentru efectuarea cercetărilor experimentale a fost următorul:

1. S-a realizat umplerea treptată cu nisip a recipientului de material plastic.

2. Pentru a se obține o împachetare bună a particulelor de nisip în recipient, acesta a fost supus vibrației timp de 10 min. utilizînd în acest scop un vibrator mecanic.

3. Nisipul din recipient (modelul de zăcămînt) a fost saturat cu apă. Pentru aceasta, s-a continuat injecția de apă în mediul poros pînă cînd din recipient s-a scurs o cantitate de apă egală cu de 4 ori volumul de pori.

4. A fost dislocuită apoi apa din mediul poros, prin injecție de țiței parafinos pînă la obținerea saturației ireductibile cu apă interstițială, după care s-au determinat permeabilitățile efective.

5. Procesele de dislocuire secundară au fost efectuate injectînd dopul de soluție micelară, urmat de un dop de protecție format dintr-o soluție cu polimeri (poliacrilamidă). După aceasta, procesul de dislocuire a continuat, injectînd apă pînă la sfîrșitul experimentului. Funcția principală a dopului de protecție a fost de a preveni contactul direct între dopul de soluție micelară și apa folosită ca agent de lucru, pentru deplasarea frontului de dislocuire.

6. În procesele de dislocuire terțiară, țițeiul a fost dislocuit cu apă pînă cînd în fluidul produs s-a observat că apa este prezentă în proporție de circa 90%. S-a determinat cantitatea de țiței rămasă pentru procesul de dislocuire terțiară și s-au injectat dopurile de substanțe chimice. A continuat apoi dislocuirea, folosind ca agent de lucru apă obișnuită.

7. Pentru obținerea unor imagini secvențiale ale proceselor de dislocuire, s-au făcut înregistrări fotografice corespunzătoare.

8. Fluidele produse din modelul de zăcămînt au fost colectate și măsurate.

9. S-a determinat factorul de recuperare.

Rezultatele obținute

Pentru a se studia efectul volumului dopului de soluție micelară, în seria de experimente efectuate s-au utilizat dopuri de soluție cu volume reprezentînd 3, 5, 8 și 10% din volumul de pori V_p existent în modelul de zăcămînt.

În figura 1 este prezentată variația saturației remanente cu țiței în funcție de volumul cumulativ al fluidului injectat. Din această figură rezultă că saturația remanentă cu țiței în orice moment după utilizarea soluției micelare este mult mai mică decît cea realizată în urma spălării obișnuite cu apă. Aceasta reflectă eficiența mare a soluției micelare folosite ca agent de dislocuire în faza secundară de exploatare, conducînd la creșterea substanțială a factorului de recuperare a țițeiului din zăcămînt. De asemenea, din figură se mai observă că saturația reziduală a țițeiului este cu atît mai mică, cu cît volumul dopului este mai mare.

Pentru a se stabili efectul utilizării soluțiilor micelare folosite ca agenți de dislocuire în procesele de exploatare (recuperare) terțiare a fost efectuat un set separat de experimente, rezultatele obținute în unul dintre aceste experimente fiind prezentate în figura 2. Din această figură se observă că soluția micelară folosită ca agent de recuperare terțiară a format un banc de țiței cu mobilitate relativ mare, ceea ce a condus la un conținut procentual mare de țiței în fluidul produs.

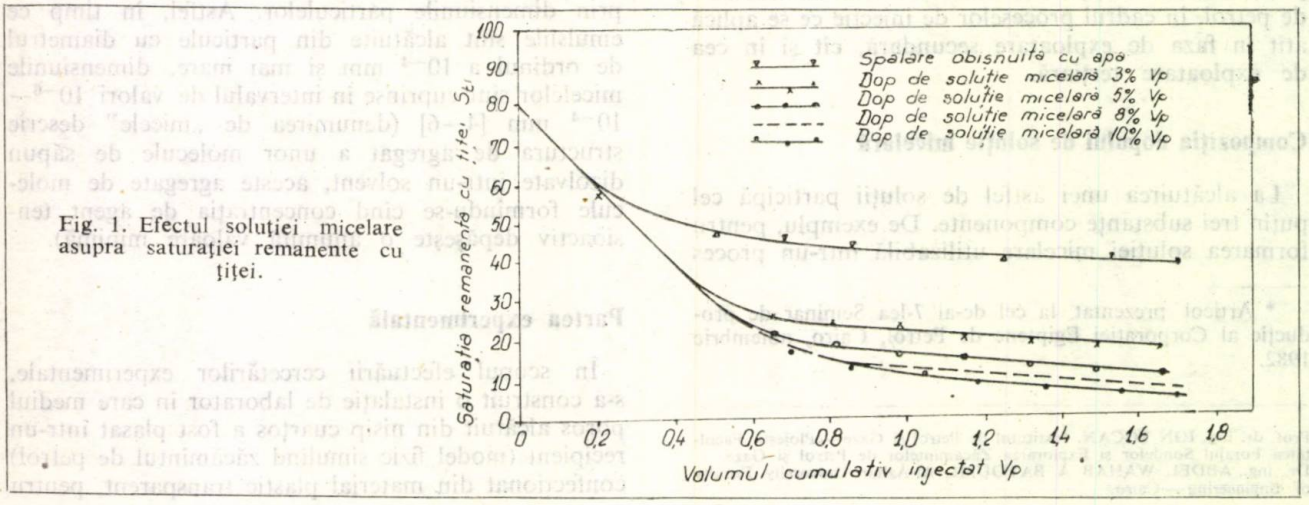


Fig. 1. Efectul soluției micelare asupra saturației remanente cu țiței.

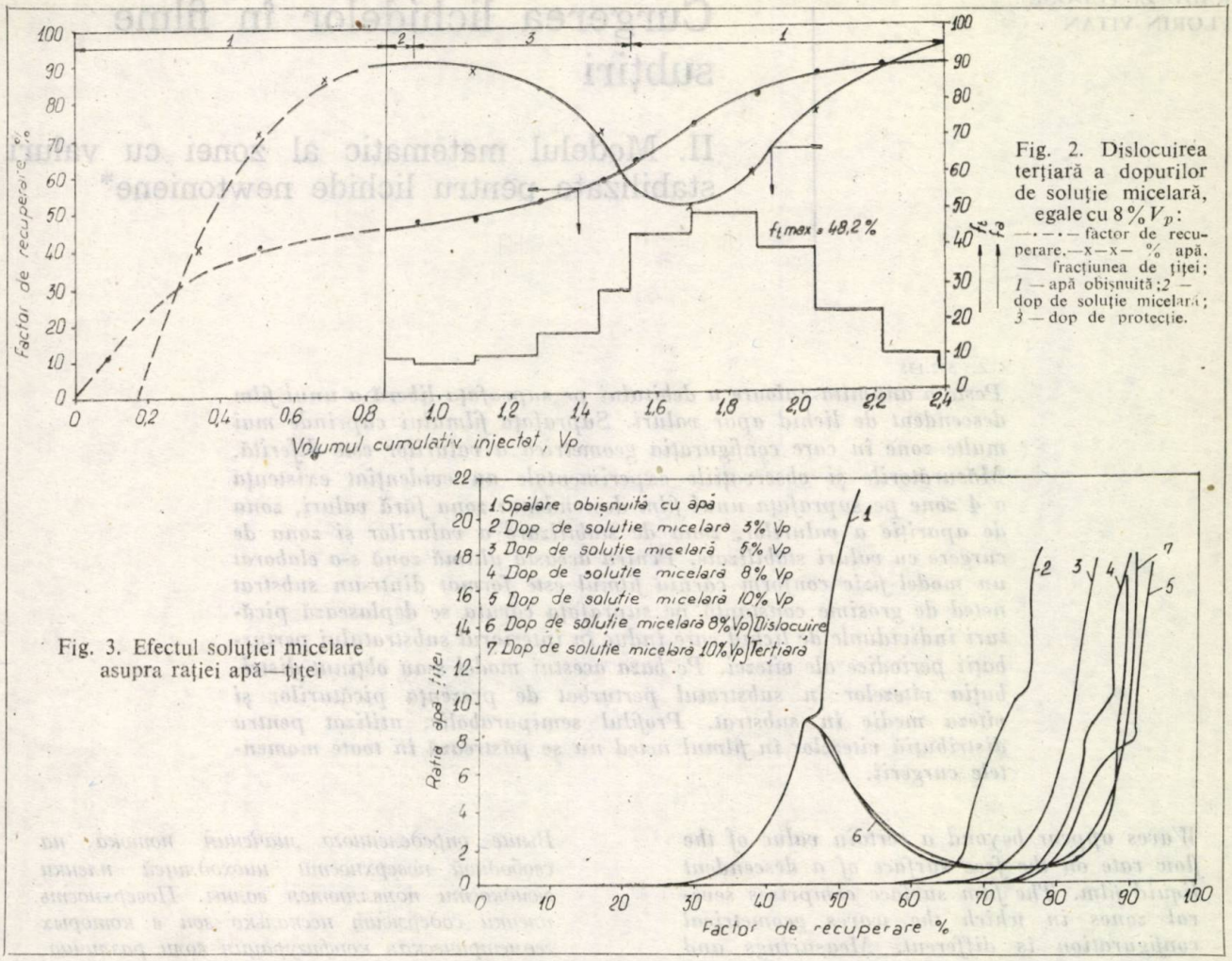


Fig. 3. Efectul soluţiei micelare asupra raţiei apă—ţiţei

În figura 3 se arată corelaţia dintre raţia apă—ţiţei la ieşirea fluidului din modelul de zăcămînt şi factorul de recuperare. Este evident că spălarea obişnuită cu apă a condus la o creştere bruscă a raţiei apă—ţiţei, în timp ce factorul de recuperare este foarte scăzut, în comparaţie cu valorile obţinute prin folosirea soluţiei micelare. Creşterea bruscă a raţiei apă—ţiţei — în cazul spălării obişnuite cu apă — este rezultatul unei canalizări rapide a apei datorită permeabilităţii neuniforme şi diferenţelor de greutate specifică şi de mobilităţi ale fluidelor produse. După ce are loc canalizarea apei, raţia apă-ţiţei creşte rapid, ceea ce face ca procesul de recuperare a ţiţeiului să fie serios limitat.

Din interpretarea rezultatelor obţinute prin aplicarea procesului de dislocuire terţiară rezultă că la sfîrşitul fazei de dislocuire secundară raţia apă—ţiţei a avut o valoare egală cu 9, apoi a scăzut la o valoare mică, după care a crescut din nou. Aceasta înseamnă că prin spălarea cu soluţie micelară s-a reuşit să se obţină o dislocuire însemnată a ţiţeiului, aflat în pori la sfîrşitul procesului de dislocuire secundară sub formă de ţiţei rezidual.

Concluzii

1. Prin utilizarea soluţiei micelare, în experimentele efectuate, s-a realizat o creştere importantă a factorului de recuperare a ţiţeiului, în comparaţie cu valoarea obţinută în urma procesului de spălare obişnuită cu apă.

2. Injectarea soluţiei micelare în medii poroase deja spălate cu apă a condus la creşterea proporţiei de ţiţei în fluidul produs, atingînd o valoare maximă de aproximativ 48%. După aceasta, conţinutul procentual respectiv a început să scadă în mod treptat, pînă la atingerea limitei economice a procesului de dislocuire.

3. Soluţiile micelare reprezintă agenţi de lucru cu eficienţă mare atît în procesele de exploatare secundară, cît şi în cele de exploatare terţiară.

Bibliografie

1. TOCAN, I., Exploatarea sondelor", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.
2. BAYOUMI, A. W., Teză de doctorat, I.P.G., Ploieşti, 1980.
3. GOGARTY, W. B., World Oil, febr. 1970, p. 41.
4. CRAWFORD, P. B., World Oil, oct. 1971, p. 100.
5. GOGARTY, W. B. şi TOSCH, W. C., J. Petrol. Technol., dec. 1968, p. 1 407.
6. JONES, S. C. şi DREHER, K. D., SPE J., iun. 1976, p. 161.
7. DAUBEN, D. L. şi FORNING, H. R., J. Petrol. Technol., mai 1971, p. 614.
8. GOGARTY, W. B. şi SURCALO, H., J. Petrol. Technol., sept. 1972, p. 1 161.
9. DAVIS, J. A. şi JONES, S. C., J. Petrol. Technol., dec. 1968, p. 1 415.
10. BLEAKLEY, W. B., Oil Gas J., 72, nr. 45, 1974, p. 80.
11. DAVIS, J. A., Prod. Monthly, febr. 1968, p. 30.
12. HOLM, L. W., J. Petrol. Technol., dec. 1971, p. 1 475.

Intrat în redacţie: 6.V.1985

RADU Z. TUDOSE
FLORIN VITAN

Curgerea lichidelor în filme subțiri

II. Modelul matematic al zonei cu valuri stabilizate pentru lichide newtoniene*

C.Z.: 532.135

Peste o anumită valoare a debitului pe suprafața liberă a unui film descendent de lichid apar valuri. Suprafața filmului cuprinde mai multe zone în care configurația geometrică a valurilor este diferită. Măsurătorile și observațiile experimentale au evidențiat existența a 4 zone pe suprafața unui film descendent: zona fără valuri, zona de apariție a valurilor, zona de stabilizare a valurilor și zona de curgere cu valuri stabilizate. Pentru această ultimă zonă s-a elaborat un model fizic conform căruia filmul este format dintr-un substrat neted de grosime constantă pe suprafața căruia se deplasează picături individuale de lichid care induc în interiorul substratului perturbații periodice ale vitezei. Pe baza acestui model s-au obținut distribuția vitezelor în substratul perturbat de prezența picăturilor și viteza medie în substrat. Profilul semiparabolic, utilizat pentru distribuția vitezelor în filmul neted nu se păstrează în toate momentele curgerii.

Waves appear beyond a certain value of the flow rate on the free surface of a descendent liquid film. The film surface comprises several zones in which the waves geometrical configuration is different. Measurings and experimental observations evidenced the existence of 4 zones on the surface of a descendent film: a zone without waves, a zone of waves appearance, a zone of waves stabilization and a zone of flowing with stabilized waves. For this last zone, a physical model was elaborated, according to which the film is made of a neat substrate, with a constant thickness, on whose surface individual liquid droplets travel, inducing periodical rate modifications inside the substrate. On the basis of this model, the distribution of rates in the perturbed stratum was obtained by the presence of droplets and by the average rate in the substrate. The semiparabolic profile, used for rates distribution in the neat film, is not mentained in all the moments of flowing.

Выше определенного значения потока, на свободной поверхности нисходящей пленки жидкости появляются волны. Поверхность пленки содержит несколько зон в которых геометрическая конфигурация волн различна. Экспериментальные измерения и наблюдения выявили существование 4 зон на поверхности нисходящей пленки: зона без волн, зона появления волн, зона стабилизации волн и зона течения со стабилизованными волнами. Для этой последней зоны разработана физическая модель согласно которой пленка образована из гладкого субстрата постоянной толщины на поверхности которого передвигаются индивидуальные капли жидкости и которые наводят внутри субстрата периодические пертурбации скорости. На основе этой модели были получены распределение скоростей в возмущенном присутствием капель субстрате и средняя скорость в субстрате. Полупараболический профиль, используемый для распределения скоростей в гладкой пленке не сохраняется во всех моментах течения.

Curgerea în filme subțiri este un caz special al curgerii lichidelor, caracterizată prin prezența unei suprafețe libere cu o configurație geometrică particulară. Se cunosc mai multe tipuri de filme subțiri de lichide, care se pot clasifica, folosind drept criteriu forța motoare a curgerii [1], astfel: filme gravitaționale sau descendente, filme create de o energie mecanică și filme create de forța de frecare dintre fazele adiacente.

Experimental, s-a constatat că, peste o anumită limită a debitului, filmul de lichid nu este neted pe întreaga suprafață de curgere, verticală sau înclinată, plană sau cilindrică. Curgerea lichidului în film

* Lucrare comunicată la Conferința de Chimie și Inginerie Chimică — Institutul Politehnic — București, 4—5 noiembrie 1983.

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE și ing. FLORIN VITAN, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

neted are loc pe o porțiune limitată a suprafeței, după care ea devine mult mai complexă prin apariția valurilor la suprafața liberă a filmului. Valurile constituie un tip important al instabilității curgerii în filme subțiri, și anume instabilitatea orientării suprafeței libere a filmului. Se consideră că apariția valurilor este consecința amplificării unor perturbații care apar în lichid, fără însă ca acest mecanism să fie complet elucidat. Instabilitatea constituie obiectul majorității studiilor teoretice și experimentale asupra hidrodinamicii filmelor subțiri, dar în toate lucrările, autorii, pe baza unui model fizic la care este asociat un model matematic, elaborează criterii de stabilitate, fără a se referi și a elucida mecanismul instabilității.

Este unanim admis că apariția valurilor la suprafața liberă a filmului este cauza principală a intensificării transferului de masă și de căldură. Datorită creșterii coeficienților de transfer de masă cu pînă la 250% [2—4] și a coeficienților de transfer de căldură cu pînă la 100% [2, 5], tehnica filmului subțire are aplicații importante și tot mai numeroase în tehnologiile moderne.

Primele studii referitoare la hidrodinamica filmelor subțiri au fost efectuate pentru lichide newtoniene, dar acestea au fost extinse, în ultimul timp, și pentru cele nenewtoniene.

Suprafața filmului acoperită cu valuri cuprinde mai multe zone, în care configurația geometrică a valurilor este diferită. Teoriile cunoscute pînă în prezent abordează zona cu valuri sinusoidale ordonate, care apare imediat după zona netedă a filmului. În principiu, analizele teoretice cunoscute utilizează ecuațiile diferențiale ale impulsului asupra cărora se aplică o perturbație infinitezimală a unui parametru. După modul de alegere a funcției perturbatoare, s-au dezvoltat două metode, de altfel similare, de abordare a analizei de stabilitate: teoria momentului integral și teoria clasică a stabilității. Pentru celelalte zone ale curgerii cu valuri literatura de specialitate prezintă, în general, date experimentale.

Măsurătorile experimentale asupra unor parametri ai curgerii cu valuri, cum ar fi: variația frecvenței pe grosimea filmului, grosimea minimă și maximă a filmului, efectuate pe un plan de lungime suficient de mare (2 m), au permis elaborarea unei noi structuri a filmului și evidențierea pe suprafața unui film descendent a patru zone distincte [6]:

— zona fără valuri, denumită și zona de stabilizare a curgerii;

— zona de apariție a valurilor, caracterizată prin valuri transversale lungi, normale la direcția de curgere, relativ ordonate și cu profil aproximativ sinusoidal;

— zona de stabilizare a valurilor, formată dintr-un ansamblu de valuri individuale de tip săgeată, rezultate din ruperea valurilor ordonate din zona anterioară. Prin ruperea valurilor din zona a doua lichidul se acumulează pe suprafață sub forma unor „pungi" proeminente, care în deplasarea lor creează lateral, pe ambele părți, două valuri în formă de V, denumite valuri-săgeată. Și această zonă este instabilă, deoarece au loc fenomene de coalescență și de spargere a valurilor;

— zona de curgere cu valuri stabilizate, în care valurile din zona anterioară au ajuns la o configurație stabilă, de „picături" care se deplasează pe un substrat neted de lichid, cu o grosime constantă, fără modificarea ulterioară a vitezei de deplasare și a amplitudinii lor.

S-a demonstrat că zona a doua are o lungime limitată, deoarece valurile relativ ordonate cu profil sinusoidal nu se pot propaga fără a-și modifica profilul inițial [7]. Instabilitatea curgerii cu valuri periodice sinusoidale explică existența zonei a treia pe suprafața filmului. Așa cum s-a demonstrat în lucrarea [7], viteza de propagare a valurilor sinusoidale depinde și de amplitudine. Fluctuațiile de amplitudine pe lățimea planului de curgere au drept consecință ruperea valurilor transversale ca urmare a vitezei diferite de propagare pe lățimea planului. În partea din valul transversal care s-a deplasat cu viteză mai mare, are loc o acumulare de lichid, din părțile rămase mai în urmă, formîndu-se picătura și valul-săgeată.

Cele patru zone pot fi evidențiate pregnant pentru fluide consistente și pentru lungimi suficient de mari ale planului de curgere.

Observațiile și măsurătorile experimentale au permis elaborarea unui model fizic al curgerii în zona cu valuri stabilizate. Conform modelului, filmul este format dintr-un substrat neted de grosime constantă, pe suprafața căruia curg *„picături"* individuale, a căror amplitudine rămîne constantă în lungul planului. Amplitudinea, viteza de propagare și frecvența picăturilor în această zonă variază între anumite limite, care depind de fenomenele din zona anterioară și de viscozitatea lichidului. Acest model fizic este prezentat în figura 1.

Picăturile în deplasare generează pe suprafața substratului valuri de amplitudine foarte redusă, care sînt observate în fața și, în special, în spatele picăturilor, cele din spate avînd forma de V. Pe baza configurației, valurilor generate în spatele picăturilor li se atribuie denumirea de *valuri săgeată*. Pe măsura creșterii viscozității lichidului, valurile secundare se diminuează, tinzînd să dispară. S-a observat, folosind tehnica cinematografică, că acest model fizic este valabil atît la curgerea lichidelor newtoniene, cît și a celor nenewtoniene.

Adoptarea acestui model pentru curgerea în zona cu valuri stabilizate sugerează faptul că viteza în interiorul substratului neted este influențată de depla-

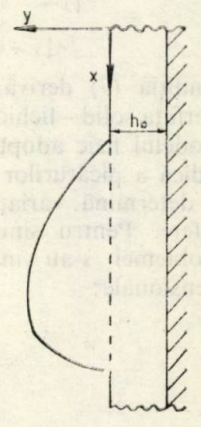


Fig. 1. Modelul fizic al curgerii în zona cu valuri stabilizate.

sarea picăturilor. În această lucrare, pornind de la modelul fizic propus, se elaborează modelul matematic al curgerii în substratul neted, pentru lichide newtoniene.

1. *Aspecte teoretice*

Se consideră că viteza de curgere în substrat este compusă din viteza $v_1(y)$, care este *viteza în substratul neted neperturbat* (în absența picăturilor pe suprafață) și din *viteza adițională* $v_2(y, t)$, care ține cont de acțiunea picăturilor în deplasare pe suprafața liberă a substratului. Distribuția vitezelor $v_1(y)$ este dată de binecunoscuta relație a lui Nusselt:

$$v_1(y) = \frac{gh_0^2}{2\nu}\left[1 - \left(\frac{y}{h_0}\right)^2\right] \tag{1}$$

sau:

$$v_1(y) = \frac{3}{2} v_0 \left[1 - \left(\frac{y}{h_0}\right)^2\right] \tag{2}$$

în care:

$$v_0 = \frac{gh_0^2}{3\nu} \tag{3}$$

este *viteza medie în substratul neted neperturbat*.

Viteza adițională $v_2(y, t)$ se consideră de forma:

$$v_2(y, t) = v_0 u(y, t) \tag{4}$$

Prin urmare, profilul vitezelor în *substratul neted perturbat* de deplasarea picăturilor va fi dat de o relație de forma:

$$v_x = \frac{3}{2} v_0 \left[1 - \left(\frac{y}{h_0}\right)^2\right] + v_0 u(y, t) \tag{5}$$

Relația (5) trebuie să verifice ecuațiile impulsului și condițiile-limită corespunzătoare. La curgerea după o singură direcție, componenta x a ecuațiilor impulsului pentru lichide newtoniene se reduce la:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g \tag{6}$$

În principiu, pentru determinarea soluției dată de ecuația (5), este necesară determinarea legii funcției $u(y, t)$. Expresia acestei funcții se deduce impunînd condițiile ca soluția (5) să verifice ecuația diferențială (6) și următoarele condiții-limită:

$$v_x\big|_{y=-h_0} = 0 \tag{7}$$

$$v_x\big|_{y=0} = \text{funcție periodică} \tag{8}$$

Condiția (7) derivă din ipoteza lipsei alunecării la interfața solid—lichid, iar condiția (8) a fost sugerată de modelul fizic adoptat, conform căruia deplasarea periodică a picăturilor pe suprafața liberă a substratului determină variația periodică a vitezei acestei suprafețe. Pentru simplificarea analizei matematice a problemei s-au introdus următoarele variabile adimensionale:

$$\tau = \frac{\nu}{h_0^2} t \tag{9}$$

$$\xi = \frac{y}{h_0} \tag{10}$$

Efectuînd schimbările de variabilă, ecuațiile (5) și (6) devin:

$$v_x = v_0\left[\frac{3}{2}(1 - \xi^2) + u(\xi, \tau)\right] \tag{11}$$

respectiv:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \tag{12}$$

Prin schimbarea de variabilă, ecuația (6) s-a transformat într-o ecuație diferențială cu derivate parțiale, omogenă și cu coeficienți constanți de tip parabolic. Soluția ecuației (12) se va utiliza în relația (11) pentru determinarea profilului vitezelor în substratul neted perturbat.

Ecuația (12) se integrează analitic, utilizînd condițiile limită (13) și (14) care derivă din condițiile (7) și (8):

$$u(\xi, \tau)\big|_{\xi=-1} = 0 \tag{13}$$

$$u(\xi, \tau)\big|_{\xi=0} = A \sin(\omega \tau) \tag{14}$$

Pentru variația vitezei la suprafața liberă a substratului perturbat, s-a adoptat o funcție periodică de forma $A \sin(\omega\tau)$, în care A este amplitudinea adimensională a perturbațiilor, iar ω — frecvența adimensională a picăturilor, definită prin relația:

$$\omega = \pi \cdot f' B \frac{h_0^2}{\nu} \tag{15}$$

în care f' este frecvența dimensională a picăturilor raportată la lățimea planului, iar B este lățimea planului de curgere.

Necesitatea introducerii frecvenței adimensionale este impusă de forma ecuației (11), în care termenii din parantezele drepte sînt adimensionali.

Deoarece se pune problema determinării distribuției vitezelor în substrat într-un moment îndepărtat de momentul inițial (cel al formării filmului pe suprafața planului de curgere), condițiile inițiale nu influențează legea de distribuție și, de aceea, la integrarea ecuației (12) nu se utilizează condiții inițiale, ci numai condițiile de frontieră (13) și (14).

Întrucît ecuația (12) este liniară, rezultă că partea reală și cea imaginară a unei soluții complexe $\bar{u}(\xi, \tau)$ satisfac, fiecare separat, ecuația (12). De aceea, se va determina soluția complexă $\bar{u}(\xi, \tau)$, care să verifice următoarele condiții-limită:

$$\bar{u}(\xi, \tau)\big|_{\xi=-1} = 0 \tag{16}$$

$$\bar{u}(\xi, \tau)\big|_{\xi=0} = Ae^{i\omega\tau} \tag{17}$$

Partea reală a soluției complexe $\bar{u}(\xi, \tau)$ verifică ecuația (12) și condițiile-limită: $u(-1, \tau) = 0$ și $u(0, \tau) = A\cos(\omega\tau)$, iar partea imaginară satisface ecuația (12) și condițiile-limită: $u(-1, \tau) = 0$ și $u(0, \tau) = A\sin(\omega\tau)$, adică tocmai condițiile (13) și (14). Prin urmare, soluția căutată este partea imaginară a soluției complexe $\bar{u}(\xi, \tau)$.

Se alege pentru funcția $\bar{u}(\xi, \tau)$ o lege de forma:

$$\bar{u}(\xi, \tau) = f(\xi) e^{i\omega\tau} \tag{18}$$

și se impune ca aceasta să verifice ecuația (12) și condițiile (16) și (17), rezultînd:

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\,\xi^2} - i\,\omega f(\xi) = 0 \qquad (19)$$

Ecuația (19) este o ecuație diferențială ordinară, liniară, cu coeficienți constanți, a cărei soluție se determină direct. Condițiile-limită (16) și (17) conduc, pentru funcția arbitrară $f(\xi)$, la condițiile:

$$f(-1) = 0 \qquad (20)$$

și:

$$f(0) = A \qquad (21)$$

Soluția generală a ecuației (19) este de forma:

$$f(\xi) = C_1 \cos(\gamma\,\xi) + C_2 \sin(\gamma\,\xi) \qquad (22)$$

în care s-a notat: $-i\omega = \gamma^2$. Printr-un artificiu de calcul, parametrul γ poate fi exprimat în funcție de ω prin relația:

$$\gamma = \pm\left(\sqrt{\frac{\omega}{2}} - i\sqrt{\frac{\omega}{2}}\right) \qquad (23)$$

Constantele de integrare C_1 și C_2 din ecuația (22) s-au determinat cu ajutorul condițiilor-limită (20) și (21), obținîndu-se pentru funcția $f(\xi)$ expresia:

$$f(\xi) = A\cos(\gamma\,\xi) + A\frac{\cos\gamma}{\sin\gamma}\sin(\gamma\,\xi) \qquad (24)$$

Prin transformarea relației (24), folosind proprietățile funcțiilor trigonometrice, se obține:

$$f(\xi) = A\,\frac{\sin\gamma\,(1+\xi)}{\sin\gamma} \qquad (25)$$

și soluția $\bar{u}(\xi, \tau)$ este de forma:

$$\bar{u}(\xi, \tau) = A\,\frac{\sin\gamma\,(1+\xi)}{\sin\gamma}\,e^{i\omega\tau} \qquad (26)$$

Ținînd cont de expresia parametrului γ, relația (26) devine:

$$\bar{u}(\xi, \tau) = A\,\frac{\sin\left[\left(\sqrt{\frac{\omega}{2}} - i\sqrt{\frac{\omega}{2}}\right)(1+\xi)\right]}{\sin\left(\sqrt{\frac{\omega}{2}} - i\sqrt{\frac{\omega}{2}}\right)}\,e^{i\omega\tau} \qquad (27)$$

În continuare, se separă partea reală și cea imaginară a funcției (27), pentru a se reține partea imaginară. Utilizînd proprietățile funcțiilor trigonometrice și ale funcțiilor de variabilă complexă, s-a găsit următoarea expresie pentru partea imaginară a funcției $\bar{u}(\xi, \tau)$:

$$u_i(\xi, \tau) = A\,[a(\xi)\sin(\omega\,\tau) + b(\xi)\cos(\omega\,\tau)] \qquad (28)$$

și, deci, soluția ecuației (12) este:

$$v_x = v_0\left\{\frac{3}{2}(1-\xi^2) + A\,[a(\xi)\sin(\omega\,\tau) + b(\xi)\cos(\omega\,\tau)]\right\} \qquad (29)$$

în relațiile (28) și (29) funcțiile $a(\xi)$ și $b(\xi)$ au expresiile:

$$a(\xi) = \frac{\cos\alpha(1+\xi)\cos\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha(1+\xi)\,\mathrm{sh}\,\alpha + \sin\alpha(1+\xi)\sin\alpha\,\mathrm{ch}\,\alpha(1+\xi)\,\mathrm{ch}\,\alpha}{\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha} \qquad (30)$$

iar:

$$b(\xi) = \frac{\sin\alpha(1+\xi)\cos\alpha\,\mathrm{ch}\,\alpha(1+\xi)\,\mathrm{sh}\,\alpha - \cos\alpha(1+\xi)\sin\alpha\,\mathrm{sh}\,\alpha(1+\xi)\,\mathrm{ch}\,\alpha}{\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha} \qquad (31)$$

în care s-a notat prin $\alpha = \sqrt{\frac{\omega}{2}}$

Prin transformări, utilizînd proprietățile funcțiilor trigonometrice, relația (29) poate fi scrisă într-o formă mai convenabilă interpretării semnificației ei fizice:

$$v_x = v_0\left[\frac{3}{2}(1-\xi^2) + AA_1(\xi)\sin\omega\,(\delta - \tau)\right] \qquad (32)$$

în care funcția $A_1(\xi)$ este dată de relația:

$$A_1(\xi) = \sqrt{a^2(\xi) + b^2(\xi)} = \sqrt{\frac{\sin^2\alpha\,(1+\xi) + \mathrm{sh}^2\alpha\,(1+\xi)}{\sin^2\alpha + \mathrm{sh}^2\alpha}} \qquad (33)$$

iar:

$$\delta = \frac{1}{\omega}\left[\frac{\pi}{2} + \mathrm{arc\ tg}\,\frac{a(\xi)}{b(\xi)}\right] \qquad (34)$$

Analizînd relația (32), rezultă că dacă viteza la suprafața liberă a substratului neted variază periodic, în interiorul substratului se vor induce oscilații ale vitezelor cu aceeași perioadă, dar cu un defazaj δ. Timpul δ de întîrziere a maximelor în interiorul substratului, față de momentul în care viteza este maximă la suprafață, depinde de adîncimea ξ și de frecvența picăturilor (prin intermediul lui α). Produsul $A(\xi) = AA_1(\xi)$ din relația (32) este o funcție care reprezintă variația amplitudinii fluctuațiilor cu distanța la perete și cu frecvența picăturilor. Prin urmare, funcția $A_1(\xi)$ poate fi considerată o *amplitudine relativă*, deoarece:

$$A_1(\xi) = \frac{A(\xi)}{A} \qquad (35)$$

Studiul monotoniei funcției (33) arată că amplitudinea scade cu apropierea de peretele solid. Este ușor de verificat că la suprafața substratului $A_1(0) = 1$ și, deci, $A(0) = A$.

Din modelul fizic adoptat se poate considera că amplitudinea perturbațiilor vitezei la suprafața liberă a substratului este dată de raportul dintre viteza cu care se deplasează picăturile, v_p, și viteza maximă în filmul neted neperturbat, v_M, calculată cu relația Nusselt (ec. 1), pentru $y = 0$:

$$A = \frac{v_p}{v_M} \qquad (36)$$

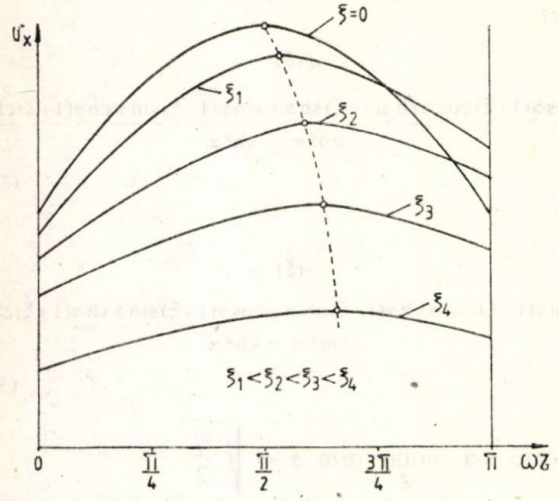


Fig. 2. Variaţia vitezei în substratul perturbat, în funcţie de grupul adimensional $\omega\tau$, la diverse adîncimi în interiorul substratului.

Datorită defazajului dintre oscilaţiile vitezei la suprafaţa liberă a substratului neted şi cele din interiorul lui, rezultă un aspect deosebit de important al curgerii în substrat. Dacă se trasează, cu ajutorul relaţiilor (29—31), graficul variaţiei vitezelor în interiorul substratului în funcţie de grupul adimensional $\omega\tau$, la diverse valori ale adîncimii adimensionale, ξ, se obţin reprezentări de tipul celor din figura 2. Din figură se constată că viteza în substrat prezintă un maxim care se deplasează, pe adîncimea substratului, spre valori mai mari decît $\frac{\pi}{2}$ ale grupului adimensional $\omega\tau$. La deplasarea unei picături pe suprafaţa substratului se induce în interiorul acestuia o mişcare care este în prima fază uniform accelerată, iar în faza a doua uniform încetinită. În partea finală a perioadei de decelare, în interiorul substratului viteza nu mai este continuu crescătoare, de la perete înspre suprafaţa liberă, ci prezintă un maxim, aşa cum rezultă din reprezentările din figura 3. Acest fenomen va determina un transfer de impuls din interiorul filmului spre suprafaţa liberă a acestuia, avînd ca rezultat accelerarea suprafeţei libere pînă la restabilirea profilului parabolic în film. Adîncimea la care viteza prezintă un maxim în interiorul substratului, pentru o valoare fixată a grupului $\omega\tau$, este dată de soluţia ecuaţiei:

$$\left.\frac{dv_x}{d\xi}\right|_{\omega\tau=\text{const.}} = 0 \qquad (37)$$

Se poate determina, de asemenea, adîncimea de la suprafaţa substratului de la care viteza de curgere este mai mare decît viteza la suprafaţa liberă (abscisa punctului A din fig. 3), prin rezolvarea unor inecuaţii de forma generală:

$$\left.v_x\right|_{\omega\tau=\text{const.}} \geqslant \left.v_x\right|_{\substack{\xi=0\\ \omega\tau=\text{const.}}} \qquad (38)$$

Cunoscînd distribuţia vitezelor în substratul neted perturbat, se calculează viteza medie în substrat, $\bar{v}$, efectuînd integrala:

$$v = \frac{\int_0^B \left(\int_{-1}^0 \left(\int_0^\pi v_x(\xi, \omega\tau)\, d(\omega\tau)\right) d\xi\right) dz}{\int_0^B \int_{-1}^0 \int_0^\pi dz\, d\xi\, d(\omega\tau)} \qquad (39)$$

Prin integrarea funcţiei (29) se obţine:

$$\bar{v} = v_0\left[1 + A\frac{(\sin\alpha + \text{sh}\,\alpha)(\text{ch}\,\alpha - \cos\alpha)}{\pi\alpha(\sin^2\alpha + \text{sh}^2\alpha)}\right. \qquad (40)$$

Cunoscînd viteza medie, se poate calcula debitul volumic cu relaţia:

$$M_v = \bar{v}\, B\, h_0 \qquad (41)$$

Pentru a se stabili fracţia de lichid care curge în substrat, din debitul total, este suficient să fie cunoscută grosimea substratului neted, h_0, pentru a fi utilizată în relaţia (41). Telles, Chu şi Dukler [8—10], abordînd curgerea în film subţire, au încercat, folosind metodele statisticii matematice, să elaboreze un model fizic mai apropiat de observaţiile experimentale. În modelul lor, fără a pune în evidenţă mai multe zone pe suprafaţa cu valuri nesinusoidale, suprafaţa liberă a filmului este reprezentată de două tipuri de valuri: valuri mici şi valuri mari, care se deplasează pe un substrat. S-a considerat că substratul are un rol important în procesele de transfer de căldură şi de masă. Modelul fizic şi matematic adoptat în această lucrare reuşeşte să explice rolul substratului în procesele de transfer şi intensitatea mare a transferului şi, ca urmare, a acţiunii picăturilor cu efecte favorabile asupra curgerii în substrat.

Chu şi Dukler [9] au formulat o ipoteză pe baza căreia au calculat grosimea substratului. Conform acestei ipoteze, faptul că valurile mari au amplitudinea de 6 pînă la de 10 ori mai mare decît grosimea substratului şi că viteza valurilor mari este mult mai mare decît viteza medie în substrat sugerează că valurile mari de pe suprafaţa substratului pot fi considerate un rezervor de lichid, iar substratul este un film format printr-un proces asemănător cu acela

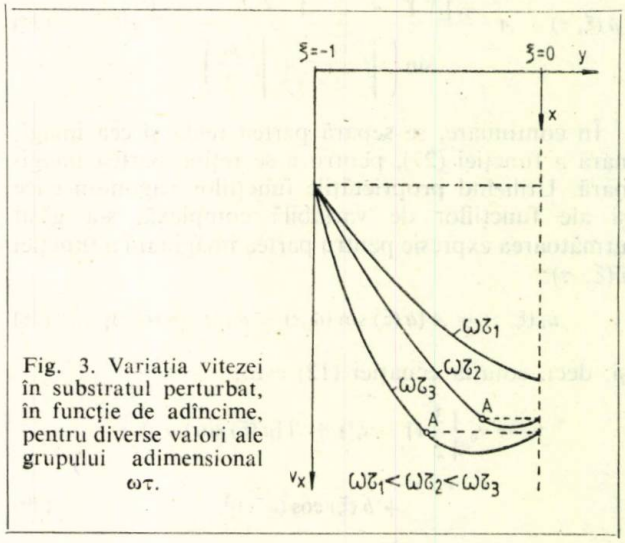


Fig. 3. Variaţia vitezei în substratul perturbat, în funcţie de adîncime, pentru diverse valori ale grupului adimensional $\omega\tau$.

al formării filmului prin tragere continuă dintr-un lichid a unei benzi plane solide. Autorii menționați au folosit, pentru verificarea acestui model, rezultatele obținute de White și Tallmadge și au constatat o bună concordanță între valorile măsurate și cele calculate pînă la valori ale criteriului Reynolds de 5000, după care s-a constatat că grosimea reală este mai mare decît cea calculată teoretic.

Deoarece formarea filmelor pe suprafețe solide trase continuu dintr-o baie ce conține un lichid are multe aplicații practice, cum ar fi: acoperirea decorativă sau protectoare a unor materiale, fabricarea filmelor fotografice etc., literatura de specialitate prezintă o serie de lucrări în domeniu, în care sînt date relații de calcul al grosimii filmului atît pentru lichide newtoniene [11—16], cît și pentru lichide nenewtoniene [11—22].

Concluzii

Pentru zona de curgere cu valuri stabilizate de pe suprafața unui film descendent s-a elaborat un model fizic. S-a considerat filmul ca fiind format dintr-un substrat lichid neted de grosime constantă, pe suprafața căruia se deplasează picături individuale, care generează pe suprafața lui valuri de amplitudine foarte redusă și induc în interior perturbații periodice ale vitezei de curgere. Pe baza acestui model, s-a integrat componenta x a ecuațiilor diferențiale ale impulsului pentru lichide newtoniene. S-au obținut ecuații pentru distribuția vitezelor în interiorul substratului perturbat și pentru viteza medie cu care se poate calcula debitul în substrat.

Profilul semiparabolic, unanim acceptat pentru distribuția vitezelor în filme subțiri, nu se mai păstrează în toate momentele curgerii, vitezele, care oscilează periodic, avînd în unele momente valoarea maximă în interiorul substratului la o anumită adîncime, care depinde de proprietățile lichidului, de frecvența picăturilor și de amplitudinea perturbațiilor de viteză.

Bibliografie

1. TURQUAND, M., Génie Chimique, **98**, 1967, p. 686.
2. EMMERT, R. E. și PIGFORD, R. L., Chem. Eng. Prog., **50**, 1957, p. 87.
3. JEPSEN, J. C., CROSSER, D. K. și PERRY, R. H., A.I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 186.
4. OLIVER, D. R. și ATHERINOS, T. E., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 525.
5. CHAND, R. și ROSSEN, H. F., Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 1965, p. 356.
6. TUDOSE, R. Z. și NĂFORNIȚĂ, C., Rev. Roum. Chim., **25**, 1980, p. 155.
7. VITAN, F. și TUDOSE, R. Z., Bul. Inst. Polit. Iași, **XXVIII**, nr. 1—4, 1982, p. 75.
8. TELLES, A. S. și DUKLER, A. E., Ind. Eng. Fundam., **9**, 1970, p. 412.
9. CHU, K. J. și DUKLER, A. E., A.I. Ch. E.J., **20**, 1974, p. 695.
10. CHU, K. J. și DUKLER, A. E., A.I. Ch. E.J., **21**, 1975, p. 583.
11. GUTFINGER, C. și TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **10**, 1964, p. 774.
12. WHITE, D. A. și TALLMADGE, J. A., Chem. Eng. Sci., **20**, 1965, p. 33.
13. GROENVELD, P. și van DORTMOND, R. A., Chem. Eng. Sci. **25**, 1970, p. 1571.
14. SOROKA, A. J. și TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **17**, 1971, p. 505.
15. TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **17**, 1971, p. 760.
16. LANG, K. C. și TALLMADGE, J. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, 1971, p. 648.
17. GUTFINGER, C. și TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **11**, 1965, p. 403.
18. TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 810.
19. TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 1011.
20. TALLMADGE, J. A., A.I. Ch. E.J., **16**, 1970, p. 925.
21. GROENVELD, P., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 1597.
22. SPIERS, R. P., SUBBARMAN, C. V. și WILKINSON, W. L., Chem. Eng. Sci., **30**, 1975, p. 379.

Intrat în redacție: 17.V.1984

recenzii

K. SCHWETLICK, H. DUNKEN, G. PRETZSCHNER, K. SCHERZER și H. J. TILLER: Chemische Kinetik. **Cinetică chimică.** VEB Deutscher Verlag, für Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1985, 220 pag.

Transformările chimice reprezintă, în esență, rearanjări ale legăturilor interatomice, adică modificări de structură. și se pot desfășura cu o viteză mai mică sau mai mare. Cinetica chimică se ocupă tocmai cu astfel de probleme. Din punct de vedere practic, cinetica chimică oferă posibilitatea de a orienta o reacție realizată la scară industrială către un anumit produs, furnizînd totodată soluții pentru intensificarea proceselor tehnologice. Acestei părți a chimiei fizice îi este consacrat volumul recenzat care depășește uneori cadrul didactic de clarat, constituindu-se ca o sinteză de sine stătătoare, a domeniului abordat.

Lucrarea este împărțită în șapte capitole. Primul capitol, după ce prezintă informațiile care se pot obține din cinetica chimică, îi definește noțiunile de bază: viteza de reacție, constanta de viteză și energia de activare.

Comportarea substanțelor chimice, explicată prin structura lor ca și prin alte proprietăți fizice, în cadrul sistemului periodic al elementelor este descrisă în capitolul al doilea, care oferă elementele teoretice necesare înțelegerii reacțiilor elementare în gaze, ca teoria ciocnirilor, sau în soluții, unde se insistă asupra rolului jucat de difuziune, Sînt discutați apoi factorii care determină energia de activare — structura reactanților și reactivitatea lor — ca și entropia de activare. În final sînt enumerate diferitele relații lineare ale energiei libere.

Capitolul al treilea se ocupă cu formularea legilor cinetice simple și cu metodele experimentale pentru determinarea constantei de viteză și a ordinului de reacție. Un paragraf separat este dedicat determinării energiei de activare.

Capitolul al patrulea se referă la reacțiile complexe și la mecanismel lor de reacție. După ce tratează reacțiile reversibile și, implicit, echilibrul chimic, se descriu diferitele ecuații cinetice pentru reacțiile paralele și consecutive. O atenție deosebită este acordată reacțiilor în lanț simplu și degenerat și termochimiei acestor reacții, determinării mecanismelor de reacție, atît prin metode cinetice, cît și necinetice, dintre ultimele fiind prezentate: identificarea produșilor intermediari, stereochimia reacției și utilizarea izotopilor.

Reacțiile eterogene formează obiectul capitolului al cincilea. După prezentarea proceselor de transport de masă și de energie, sînt descrise fenomenele de adsorbție și de formare a unei noi faze. Exemplificările sînt luate din domeniul dizolvării cristalelor și al reacțiilor între solide.

Capitolul al șaselea se referă la cataliză, considerată ca un capitol de cinetică chimică. După prezentarea bazelor teoretice ale acțiunii catalizatorilor se insistă asupra noțiunilor de activitate și selectivitate catalitică și asupra rolului echilibrului termodinamic în cataliză. Sînt prezentate exemple din cataliza omogenă în fază gazoasă sau lichidă. Cataliza acido-bazică, cataliza prin complecși de coordinare, autocataliza. Un loc aparte îl ocupă biocataliza. Din cataliza eterogenă se prezintă cinetica și mecanismul sintezei amoniacului, al oxidării *o*-xilenului la anhidridă maleică și al reformării benzinelor.

Ultimul capitol, al șaptelea, prezintă elemente de fotochimie și de chimia radiațiilor. După noțiunile de bază referitoare la adsorbția radiațiilor, a stărilor de excitare și de dezactivare, este descrisă cinetica unor reacții fotochimice de descompunere a halogenilor, acetaldehidei, cetonelor și sărurilor de diazoniu, de izomerizare *cis-trans* a olefinelor și de adiție la dubla legătură. Capitolul se încheie cu reacții chimice induse de radiații.

Cartea este scrisă într-un stil simplu, clar și fluent, prezentînd numeroase exemplificări pentru fiecare noțiune teoretică discutată.

N. I. IONESCU

VIORICA COSMA
ELENA HOPÎRTEAN
HARALD LINGNER
CANDIN LITEANU

Realizarea electrodului Cu^{2+}-selectiv

I. Prepararea materialului electrodic activ și caracteristici funcționale

C.Z.: 546.562:621.3.032.2

Sînt prezentate cîteva metode de preparare a materialului electrodic activ (amestecuri de sulfură de cupru și de argint), prin precipitarea simultană din soluția azotaților respectivi (diverse rapoarte molare). Cu membranele sensibile obținute din aceste materiale electrodic active s-au construit electrozi (contact intern solid) și s-au testat pe soluții de Cu^{2+}. S-a elaborat prototipul de electrod Cu^{2+} — selectiv, caracterizat printr-un răspuns nernstian față de Cu^{2+} (raportul $mV/pCu = 30$), în intervalul de concentrație 10^{-1}—$10^{-6}M$. S-au mai urmărit influența pH-ului, a forței ionice și a sistemelor redox asupra răspunsului electrodului. Electrodul are timp de răspuns scurt (aproximativ 10 s) și o bună stabilitate în timp a curbei de calibrare.

The paper presents some methods of preparing the active electrodic material (mixtures of copper and silver sulphides) by the simultaneous precipitation from the solution of the respective nitrates (different molar ratios). With the sensible membranes obtained from these electrodic active materials, electrodes were built (internal solid contact) and they were tested on Cu^{2+} solutions. The standard Cu^{2+}-selective electrode was elaborated, characterized by a nernstian response as against Cu^{2+} (the ratio $mV/pCu = 30$) in the concentration range 10^{-1}—$10^{-6}M$. The influence of pH, of the ionic force and of the redox systems on the response of the electrode were studied, as well. The electrode has a short response time (about 10 seconds) and a good stability in time of the calibration time.

В работе излагается несколько методов получения активного электродного материала (смеси сернистых меди и серебра) одновременным осаждением из раствора соответствующих нитратов (различные молярные соотношения). Из чувствительных мембран, полученных из этих электродноактивных материалов были сделаны электроды (твердый внутренний контакт) которые испытались на растворах Cu^{2+}. Был разработан образец Cu^{2+}-селективного электрода, характеризующегося нернстовым ответом по отношению к Cu^{2+} (соотношение мв/$pCu = 30$) в интервале концентраций 10^{-1}—$10^{-6}M$. Было также изучено влияние pH, ионной силы и редокс систем на ответ электрода. Электрод обладает коротким временем ответа (около 10сек) и хорошей стабильностью во времени калибровочной кривой.

Odată cu perfecționarea tehnicilor de realizare a electrozilor-membrane ion selectivi (EMIS), sfera de utilizare a acestora s-a dezvoltat foarte mult. Astfel, domeniul aplicațiilor s-a extins, devenind variat: de la studii cinetice, de formare de complecși, agrochimie, geochimie, poluarea mediului înconjurător, fiziologie animală și vegetală, pînă la cele mai aprofundate studii teoretice.

Electrodul membrană Cu^{2+}-selectiv (EMIS-Cu) are o bună aplicabilitate la determinarea directă a concentrațiilor de cupru în procesele industriale și în apele reziduale și importante aplicații analitice, mai ales la determinarea constantelor de stabilitate a complecșilor de cupru.

În literatură, sînt prezentate cîteva metode de preparare a materialului electrodic activ din amestecuri de sulfuri de Cu^{2+} și Ag^{+}. Sînt discutate două aspecte mai importante, și anume, modul de preparare a materialului electrodic și cel de construcție a electrodului.

Materialul electrodic activ s-a obținut prin precipitarea simultană a sulfurilor de Cu^{2+} și Ag^{+}, folosind trei agenți de precipitare: sulfura de sodiu [1—5], hidrogenul sulfurat [2, 3] și tioacetamida [3].

Buck [6], analizînd această problemă, a ajuns la concluzia că precipitarea cu hidrogen sulfurat sau cu tioacetamidă în medii slab acide este de preferat celei cu sulfură de sodiu, deoarece mediul alcalin

Chim. VIORICA COSMA, dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN și chim. HARALD LINGNER, Institutul de Chimie — Cluj Napoca.
Prof. dr. doc. chim. CANDIN LITEANU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

duce la coprecipitarea hidroxizilor, afectînd calităţile materialului electrodic activ. Alte lucrări nu semnalează acest aspect ci, dimpotrivă, nu găsesc nici o diferenţă între materialele electrodice obţinute cu aceşti agenţi de precipitare. Astfel, Mascini şi Liberti [2] folosesc pentru precipitare sulfura de sodiu şi hidrogenul sulfurat, iar Hansen [3] compară rezultatele obţinute fără a constata diferenţe semnificative.

În această lucrare se prezintă diferite variante de obţinere a materialului electrodic activ, construcţia electrodului membrană Cu^{2+} — selectiv indigen, precum şi testarea şi caracterizarea funcţională a acestuia.

Partea experimentală

Reactivi utilizaţi

Au fost folosiţi: azotatul de argint p.a. recristalizat; azotatul de cupru p.a.; sulfură de sodiu $Na_2S \cdot xH_2O$ ($x = 7-9$); acetonă p.a.; acid azotic p.a.; azotat de potasiu p.a.

Soluţii utilizate

S-au preparat soluţii de azotat de cupru de concentraţii cuprinse între 10^{-1} şi 10^{-6}M avînd forţa ionică constantă, $J = 0{,}32$; soluţie de azotat de potasiu 0,32 M (ajustor de forţă ionică); soluţie tampon acid acetic-acetat de sodiu (0,2 M CH_3COOH şi 0,2 M CH_3COONa), de $pH = 4{,}7$; soluţie de sulfură de sodiu 1 M; soluţie de acid azotic 0,1 M.

Aparatura utilizată

Determinările s-au efectuat cu *p*H-metru MV-85 cu precizie ± 1 mV. S-a utilizat electrodul Cu^{2+}-selectiv de construcţie proprie şi electrodul de referinţă de calomel saturat cu dublă joncţiune (a doua punte de sare — KNO_3 1M); potenţiometru înregistrator XY. Măsurătorile s-au făcut la temperatura camerei şi la agitare (agitator magnetic).

Rezultate şi discuţii

Obţinerea materialului electrodic activ

Pentru obţinerea amestecului de sulfuri de Cu^{2+} şi Ag^+ (material electrodic activ) s-a folosit metoda precipitării concomitente a sulfurilor, în trei variante:

a. Precipitarea Cu^{2+} şi Ag^+ din soluţia care conţine amestecul de azotaţi de cupru şi de argint (raport molar 1:2), cu soluţia de Na_2S 1 M în condiţiile asigurării unui exces de 80% Na_2S;

b. Precipitarea S^{2-} din soluţia de Na_2S 1M, cu soluţia care conţine azotaţii de cupru şi de argint, în diferite rapoarte molare şi cu modificarea excesului de Na_2S între 20 şi 80%.

c. Precipitarea Cu^{2+} şi Ag^+ din soluţia care conţine azotatul de cupru şi de argint în raport molar de 1:2, cu H_2S.

Precipitarea s-a făcut cu soluţiile reci (aproximativ 2°C), reactivul de precipitare adăugîndu-se

Tabelul 1

MODUL DE OBŢINERE A MEMBRANELOR CU^{2+} — SENSIBILE

Nr. crt.	Modul de obţinere a materialului electrodic activ				Compoziţia, % moli [Ag_2S]: [CuS]	Codul electrodului
	soluţia care se precipită	reactivul de precizare	exces Na_2S, %	tratamente speciale		
1	[Cu^{2+}]: [Ag^+] 1:2	Na_2S 1 M	80	condiţionare *	50: 50	A
2	1:2	H_2S exces	—	condiţionare cu apă saturată cu H_2S; uscare şi presare	50: 50	
3	Na_2S 1 M	[Cu^{2+}]: [Ag^+] 1:2	80	condiţionare *	50: 50	B_{180}
4	idem	1:2	80	condiţionare **	50: 50	B_{280}
5	idem	1:1	80	condiţionare *	33: 66	C_{180}
6	idem	1:1	80	condiţionare **	33: 66	C_{280}
7	idem	2:1	80	condiţionare *	18: 82	D_{180}
8	idem	2:1	80	condiţionare **	18: 82	D_{280}
9	Na_2S 1 M	1:2	40	condiţionare *	50: 50	B_{140}
10	idem	1:2	40	condiţionare **	50: 50	B_{240}
11	idem	1:1	40	condiţionare *	33: 66	C_{140}
12	idem	1:1	40	condiţionare **	33: 66	C_{240}
13	idem	2:1	40	condiţionare *	18: 82	D_{140}
14	idem	2:1	40	condiţionare **	18: 82	D_{240}
15	Na_2S 1 M	1:2	20	condiţionare *	50: 50	B_{120}
16	idem	1:2	20	condiţionare **	50: 50	B_{220}
17	idem	1:1	20	condiţionare *	33: 66	C_{120}
18	idem	1:1	20	condiţionare **	33: 66	C_{220}
19	idem	2:1	20	condiţionare *	18: 82	D_{120}
20	idem	2:1	20	condiţionare **	18: 82	D_{220}

* După spălarea obişnuită cu apă bidistilată la cald, se spală cu apă acidulată cu HNO_3 şi din nou cu apă bidistilată, după care se lasă timp de cîteva ore în soluţie de Na_2S, apoi se spală cu apă bidistilată şi, în final, cu acetonă. Se usucă la 80°C precipitatul şi se presează în matriţe pentru obţinerea membranelor (pastile).

** După aplicarea tratamentului de la condiţionare* pînă la faza de ţinere în soluţie de Na_2S, precipitatul se spală cu apă bidistilată saturată cu H_2S şi cu aceatonă saturată cu H_2S. După uscare la 80°C, se efectuează imediat pastilarea.

Tabelul 2

CARACTERISTICI ELECTRODICE ALE MEMBRANELOR Cu^{2+} SENSIBILE

Nr. crt.	Codul electrodului	[Ag$_2$S]: [CuS], % moli	Domeniul de răspuns liniar, M	Raportul mV/pCu	Timpul de răspuns 90%, s		Coeficientul mediu de temperatură, mV/°C	
					10^{-4}—10^{-2} M	10^{-2}—10^{-1} M	10^{-2}M	10^{-1}M
1	A	50: 50	$10^{-2}-10^{-5}$	36,7	< 10	20 *	−0,72	−0,30
2	H	50: 50	sensibilitate nevalorificabilă					
3	B_{180}	50: 50	$10^{-1}-2\cdot10^{-6}$	28,2	< 10	13 *	−0,46	−0,54
4	B_{280}	50: 50	$10^{-1}-2{,}5\cdot10^{-6}$	30,0	< 10	12 *	+0,74	+0,66
5	C_{180}	33: 66	$10^{-1}-10^{-6}$	28,7	< 10	13 *	+0,38	+0,25
6	C_{280}	33: 66	$10^{-1}-10^{-6}$	32,3	< 10	12	+0,59	+0,54
7	D_{180}	18: 82	$10^{-1}-1{,}5\cdot10^{-5}$	30,0	< 10	12	−0,21	−0,35
8	D_{280}	18: 82	$10^{-1}-10^{-6}$	30,0	< 10	12	−0,41	−0,78
9	B_{140}	50: 50	$10^{-1}-2\cdot10^{-5}$	24,5	< 15	74 *	+0,45	+0,23
10	B_{240}	50: 50	$10^{-1}-10^{-6}$	32,5	< 10	12	+0,62	+0,54
11	C_{140}	33: 66	$10^{-1}-10^{-6}$	31,2	< 10	13 *	+0,44	+0,20
12	C_{240}	33: 66	$10^{-1}-10^{-6}$	30,0	< 10	10	+0,56	+0,50
13	D_{140}	18: 82	$10^{-1}-1{,}5\cdot10^{-6}$	31,0	< 10	12	+0,49	+0,25
14	D_{240}	18: 82	$10^{-1}-10^{-6}$	30,0	< 10	10	+0,55	+0,43
15	B_{120}	50: 50	sensibilitate nevalorificabilă					
16	B_{220}	50: 50	$10^{-1}-2\cdot10^{-6}$	28,5	< 10	12	+0,51	+0,14
17	C_{120}	33: 66	sensibilitate nevalorificabilă					
18	C_{220}	33: 66	$10^{-1}-2{,}5\cdot10^{-6}$	30,0	< 10	12	+0,35	+0,25
19	D_{120}	18: 82	sensibilitate nevalorificabilă					
20	D_{220}	18: 82	$10^{-1}-10^{-5}$	30,0	< 10	12	+0,33	+0,26

* Valori calculate.

în picături şi sub agitare puternică. După terminarea precipitării, s-a încălzit soluţia cu precipitat la 70—80°C, menţinîndu-se la această temperatură timp de aproximativ 1 h. Precipitatele s-au spălat de cel puţin cinci ori cu apă distilată la cald, cu acid azotic 0,1 M şi, în final, de mai multe ori cu apă bidistilată şi au fost supuse unor tratamente speciale (condiţionări), aşa cum se prezintă în tabelul 1.

Comportarea electrodică

Din fiecare precipitat s-au obţinut membrane solide (pastile) prin presare în matriţă la rece şi s-au construit cîte doi electrozi din fiecare sort de material, care au fost testaţi pe setul de soluţii de Cu^{2+} 10^{-1} — 10^{-6}M cu J = 0,32 (ajustor de forţă ionică KNO_3). Electrozii s-au realizat după procesul tehnologic propriu, cu corp de polipropilenă şi contact intern solid.

Tabloul sintetic al caracteristicilor electrodice studiate este prezentat în tabelul 2.

Cu excepţia materialului electrodic obţinut prin precipitarea cu H_2S (varianta *c*, electrod cod H), toate celelalte, indiferent de modul de condiţionare, s-au pastilat bine. O parte dintre pastilele din material electrodic obţinut prin varianta *c* s-au sfărîmat la scoatere din matriţă, iar celelalte, care au fost montate în electrozii de tip H, s-au degradat după 3—4 zile de testare (crăparea pastilei şi desprinderea materialului electrodic). În timpul cît au putut fi testaţi, electrozii nu au manifestat răspuns nernstian şi stabilitate în răspuns nici pe domeniu restrîns de concentraţie, deşi, spre deosebire de literatură [7], s-a procedat la o condiţionare a materialului electrodic şi s-a îmbunătăţit constructiv electrodul (eliminarea soluţiei interne).

Materialul electrodic obţinut după varianta *a* s-a comportat bine la presare, dar caracteristicile electrodice sînt relativ slabe (tabelul 2, electrod A).

Materialele electrodice obţinute după varianta *b*, dar în condiţiile unui exces scăzut de Na_2S (20%) şi pentru a căror condiţionare nu s-au folosit ape de spălare şi acetonă saturate cu H_2S, nu au manifestat sensibilitate valorificabilă faţă de ionii de cupru (electrozii B_{120}, C_{120} şi D_{120}), variaţia de potenţial pe domeniul total de concentraţie 10^{-1} — 10^{-6}M Cu^{2+} fiind de maximum 20—25 mV. Electrozii B_{220}, C_{220} şi D_{220} realizaţi din acelaşi material electrodic dar cu o condiţionare mai avansată (condiţionare** din tabelul 1), au caracteristici funcţionale bune (tabelul 2), ceea ce subliniază rolul modului de condiţionare a acestui material electrodic. Din tabelul 2 mai rezultă că materialul electrodic obţinut prin precipitarea Na_2S cu Cu^{2+} şi Ag^+ (varianta *b*) şi cu condiţionare avansată (condiţionare**, tabelul 1), prezintă caracteristici electrodice bune, indiferent de excesul de sulfură asigurat în intervalul 20—80% şi de raportul molar al componenţilor ([Ag_2S]: [CuS] cuprins între 50:50 şi 18:82). Literatura [8] susţine că se obţin rezultate bune numai pentru materialul electrodic de compoziţie [Ag_2S]: [CuS] = 50: 50 şi obţinut cu un exces de 80% Na_2S. Se consideră că, spre deosebire de literatură, rezultatele bune obţinute chiar şi cu electrozii cu conţinut scăzut de Ag_2S(D_{180}, D_{280}, D_{140}, D_{240} şi D_{220}), se datoresc condiţionării materialelor electrodice şi tratamentelor speciale aplicate [9].

Viteza de răspuns s-a determinat cu o instalaţie a cărei schemă este dată în figura 1. Semnalul dat de cuplul de electrozi a fost preluat prin ieşirea de la *p*H-metru şi înregistrat (înregistrator XY). Elec-

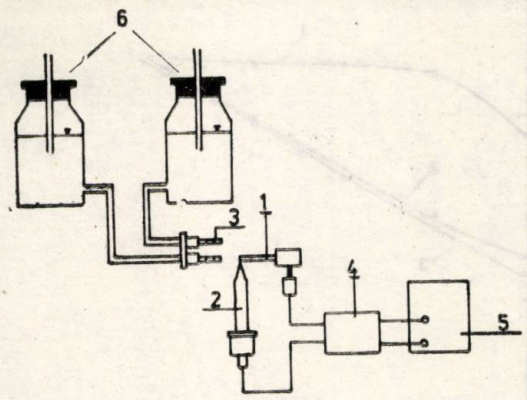


Fig. 1. Schema instalației pentru determinarea timpului de răspuns:
1 — electrodul indicator; *2* — electrodul de referință; *3* — jet; *4* — *p*H-metru; *5* — înregistrator XY; *6* — rezervor pentru soluții.

trodul a fost supus la schimbări de concentrație realizate în două variante: de la 10^{-2} la 10^{-4}M și, respectiv, de la 10^{-4} la 10^{-2} MCu^{2+}. Datele tabelului 2 scot în evidență că timpul de răspuns 90% este mai lung în cazul schimbării de concentrație de la 10^{-2} la 10^{-4}M. Cu două excepții, s-au găsit valori sub 15 s pentru ambele schimbări de concentrație. Valorile timpului de răspuns au fost determinate grafic sau calculate cu relația: $E = E_0 - e^{-kt}$, în cazurile în care curbele $E - t$ au fost de formă exponențială.

Coeficientul mediu de temperatură s-a determinat în intervalul 20—60°C, în soluții de Cu^{2+} 10^{-2}M și, respectiv, 10^{-4}M. Determinările au fost efectuate cu ambii electrozi imersați în soluția termostatată (±0,1°C). Temperaturile de lucru au fost: 20, 40 și 60°C. Se presupune că semnul și mărimea coeficientului de temperatură (tabelul 2) depind de modul de obținere și condiționare a materialului electrodic activ.

Pe baza datelor din tabelul 2, se consideră ca având comportare electrodică optimă electrodul D_{240}, cu membrana obținută din material electrodic de compoziție $[Ag_2S]:[CuS] = 18:82$, preparat după varianta *b* și în condițiile unui exces de 40% Na_2S, din următoarele considerente: consum redus de argint; stabilitate și reproductibilitate bună; viteză de răspuns mare, atît în soluții diluate cît și în soluții concentrate de Cu^{2+}. Acest electrod constituie prototipul de EMIS-Cu, ce va fi asimilat în microproducție.

Alte caracteristici funcționale ale electrodului EMIS-Cu

S-au mai stabilit următorii parametri funcționali ai electrodului D_{240} : stabilitatea curbei de calibrare, influența forței ionice, influența *p*H-ului și efectul unor sisteme redox.

Stabilitatea curbei de calibrare. S-a urmărit stabilitatea răspunsului electrodului timp de 200 de zile, prin verificarea periodică (săptămînal) a curbei de calibrare în soluții de Cu^{2+} $10^{-1} - 10^{-6}$M (J = 0,32, *p*H = 4,7). Abaterea standard a valorilor de potențial obținute pentru fiecare nivel de concentrație a Cu^{2+} din intervalul precizat nu depășește 2,5 mV, deci electrodul posedă o bună stabilitate a răspunsului în timp.

Influența *p*H-ului. Rezultatele sînt prezentate în figura 2.

Modificarea *p*H-ului soluțiilor de cupru s-a realizat cu HNO_3 pentru domeniul acid și, respectiv, cu NaOH pentru domeniul bazic, avînd astfel de concentrații încît efectul de diluție să fie neglijabil; *p*H-ul soluțiilor a fost determinat cu electrodul de sticlă de *p*H. Rezultatele sînt în concordanță cu cele din literatură referitoare la electrodul Crytur [10], în sensul că numai la concentrații de Cu^{2+} mai mari decît 10^{-3}M se poate vorbi de un interval optim de *p*H (*p*H = 2—6), în care răspunsul electrodului este independent de *p*H. În schimb, la concentrații de Cu^{2+} mai mici de 10^{-3}M, chiar în intervalul de *p*H = 2—5, are loc o ușoară modificare a potențialului cu *p*H-ul. Consecința practică a acestor rezultate o constituie faptul că, pentru a acoperi și domeniul concentrațiilor mici, este necesar să se stabilească curba de calibrare și a se efectua determinările la *p*H constant, aflat în domeniul în care modificarea potențialului electrodului cu *p*H-ul este minimă (de exemplu la *p*H = 4,7). Mersul funcției de *p*H în domeniu bazic (pantă de aproximativ 58 mV/*p*H) se explică prin implicarea a doi ioni hidroxil în procesul de hidroliză a Cu^{2+} cu formare de $Cu(OH)_2$ [11].

Influența forței ionice. S-au efectuat determinări pe seturi de soluții de cupru (10^{-1} — 10^{-6}M), avînd J = 0,16; J = 0,32 și J = 2 (ajustor de forță ionică KNO_3). S-au calculat statistic pantele dreptelor de calibrare ($S_1 = 30,65$; $S_2 = 28,72$ și $S_3 = 28,33$ mV/*p*Cu) și s-au comparat statistic

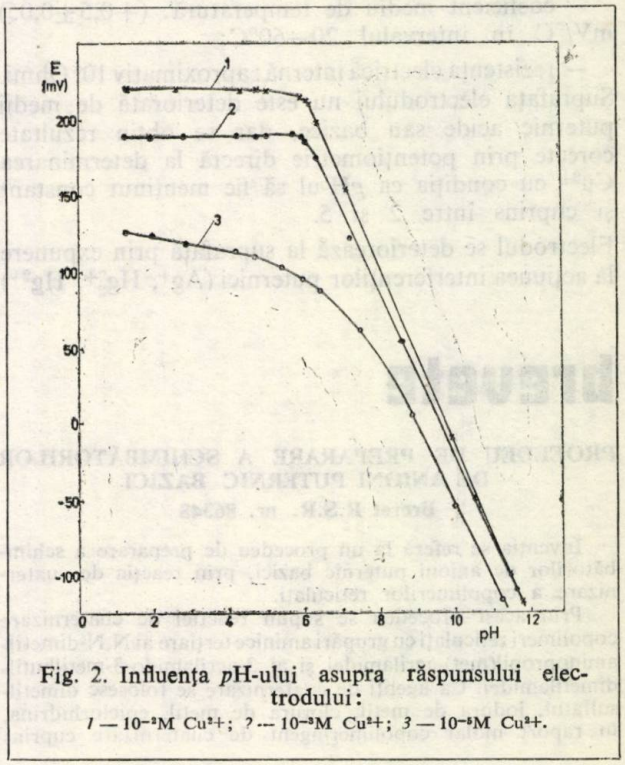


Fig. 2. Influența *p*H-ului asupra răspunsului electrodului:
1 — 10^{-3}M Cu^{2+}; *2* — 10^{-3}M Cu^{2+}; *3* — 10^{-5}M Cu^{2+}.

pantele obţinute la $J = 0{,}16$ (S_1) şi la $J = 0{,}32$ (S_2) aplicînd criteriul t [12]. Deoarece:

$$t_{calc} = 1{,}46_{(P=95\%,\ n=9)} < t_{tab} = 2{,}26_{(P=95\%,\ n=9)},$$

rezultă că pantele nu diferă semnificativ.

Efectul sistemelor redox. Sensibilitatea la sisteme redox a electrozilor care conţin amestecuri de sulfuri a fost observată de Koebel [13], care a atribuit-o proceselor de solubilizare sau precipitare a metalului la suprafaţa electrodului. În lucrare s-a urmărit efectul sistemului redox Fe^{2+}/Fe^{3+} asupra funcţionării electrodului EMIS-Cu. Electrodul a fost ţinut în soluţia de Fe^{2+} şi Fe^{3+} (10^{-4}M şi, respectiv, 10^{-2}M), timp de 30 h, după care i s-a verificat curba de calibrare pentru Cu^{2+}. Electrodul şi-a pierdut sensibilitatea la ionii de cupru (fig. 3, curba 1). După regenerarea electrodului prin ţinerea acestuia în soluţie EDTA 10^{-3}M timp de 12 h, curba de calibrare şi-a recăpătat parametrii iniţiali (fig. 3, curba 2).

Selectivitatea electrodului va face obiectul unei alte lucrări. Se menţionează faptul că electrodul posedă o înaltă selectivitate faţă de Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} Co^{2+} şi Ni^{2+} (coeficienţi de selectivitate cuprinşi între 10^{-3}—10^{-4}). Ag^{+}, Hg_2^{2+} şi Hg^{2+} interferă total.

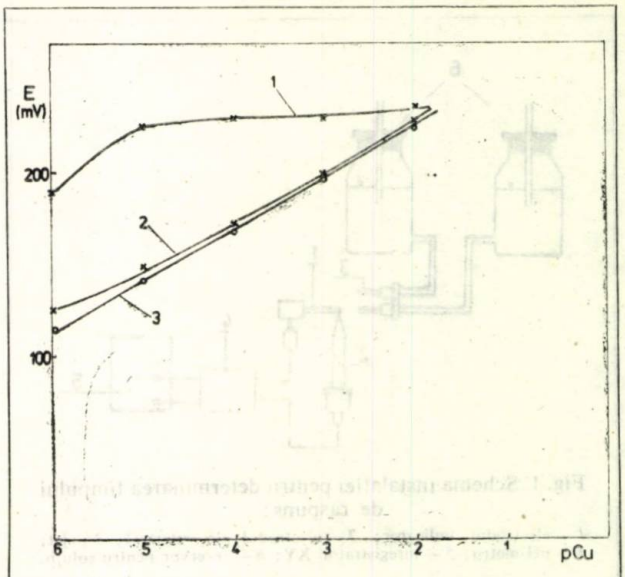


Fig. 3. Efectul sistemului redox Fe^{2+}/Fe^{3+} asupra funcţiei de calibrare a electrodului D_{240}:
1 — după ţinere timp de 30 h în soluţia redox; *2* — după recondiţionare pe cale chimică (12 h în EDTA 10^{-3}M); *3* — electrodul înainte de expunere la soluţia redox.

Concluzii

Prin studiul preparativ întreprins s-a pus la punct procedeul de obţinere a materialului electrodic activ cu caracteristici optime de răspuns faţă de ionii Cu^{2+}. S-a elaborat prototipul electrodului EMIS-Cu avînd următorii parametri funcţionali:

— raportul mV/pCu = 30;
— domeniul liniar de răspuns: 10^{-1}—10^{-6}M Cu^{2+};
— timp de răspuns 90%: sub 10 s;
— coeficient mediu de temperatură: (+0,5±0,05) mV/°C în intervalul 20—60°C;
— rezistenţa electrică internă: aproximativ 10^4 Ohmi.

Suprafaţa electrodului nu este deteriorată de medii puternic acide sau bazice, dar se obţin rezultate corecte prin potenţiometrie directă la determinarea Cu^{2+} cu condiţia ca pH-ul să fie menţinut constant şi cuprins între 2 şi 5.

Electrodul se deteriorează la suprafaţă prin expunere la acţiunea interferenţilor puternici (Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}) sau a agenţilor oxidanţi şi îşi pierde răspunsul la ionii de cupru. Suprafaţa se regenerează prin şlefuire cu materiale abrazive fine sau pe cale chimică (acid ascorbic, EDTA). Electrodul are o construcţie robustă (corp de polipropilenă şi contact intern solid), ceea ce îi conferă o înaltă fiabilitate.

Bibliografie

1. FRANT, M. S. şi ROSS, J. W., Brevet R.F.G. nr. 1942379, 1969.
2. MASCINI, M. şi LIBERTI, A., Anal. Chim. Acta, 53, 1971, p. 202.
3. HANSEN, E. H., LAMM, C. G. şi RUZICKA, J., Anal. Chim. Acta, 59, 1972, p. 403.
4. CZABAN, J. D. şi RECHNITZ, G. A., Anal. Chem., 45, 1973 p. 471.
5. THOMPSON, H. şi RECHNITZ, G. A., Chem. Instrum., 4, 1973, p. 239.
6. BUCK, R. P., Anal. Chem., 48, 1976, 23 R.
7. HEIJNE, G. J. M., VAN DER LINDEN, W. E. şi BOEF, G. Anal. Chim. Acta, 89, 1977, p. 287.
8. HEIJNE, G. J. M., şi VAN DER LINDEN, W. E., Anal. Chim. Acta, 93, 1977, p. 99.
9. COSMA, V., HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. şi LITEANU, C., Brevet R.S.R., nr. 87728, 1985.
10. VESELY, J. Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 1971, p. 3 364.
11. HEIJNE, G. J. M. şi VAN DER LINDEN, W. E., Anal. Chim. Acta, 96, 1978, p. 13.
12. LITEANU, C. şi RÎCĂ, I., „Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. „Scrisul Românesc", Craiova, 1980. p. 208.
13. KOEBEL, M., Anal. Chem., 46, 1974, p. 1 559.

I_____
ntrat în redacţie: 3.VI. 1985

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI PUTERNIC BAZICI

Brevet R.S.R. nr. 86348

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a schimbătorilor de anioni puternic bazici, prin reacţia de cuaternizare a copolimerilor reticulaţi.

Prin acest procedeu se supun reacţiei de cuaternizare copolimeri reticulaţi cu grupări aminice terţiare ai N,N-dimetilaminopropil(met)-acrilamidei şi ai 3-acrilamido-3-metilbutildimetilamidei. Ca agenţi de cuaternizare se folosesc dimetilsulfatul, iodura de metil, clorura de metil, epiclorhidrina, în raport molar copolimer/agent de cuaternizare cuprins între 1/1 şi 1/4. Reacţia are loc în prezenţă de metanol, la temperatura de 40—60°C, timp de 6—8 h.

Invenţia are următoarele avantaje:

— schimbătorii de anioni puternic bazici obţinuţi au capacităţi de schimb totale cuprinse între 1 şi 1,4 mech./ml şi capacităţi de schimb utile cuprinse între 0,5 şi 0,8 mech./ml;

— au o rezistenţă chimică superioară celor pe bază de esteri aminoacrilici.

Dosar nr.: 109030
Data înregistrării: 13.11.1982
Data publicării: 30.03.1985
Int. Cl²: CO8F120/56
Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi

ION IONECI
ION TĂNASE
CONSTANTIN LUCA

Studiul electroanalitic al cationului fenilmercuric în mediu apos

C.Z. 543.47:547.559.49

A fost studiată reducerea electrochimică a compușilor fenilmercurici în mediu apos, utilizînd rezultatele măsurătorilor polarografice în curent continuu și în curent alternativ sinusoidal și ale celor obținute prin voltametrie ciclică. Reducerea acestor compuși se produce în două etape, fiecare implicînd transferul unui electron. Prima etapă de reducere electrochimică decurge reversibil, avînd ca rezultat formarea radicalului fenilmercuric la suprafața electrodului; cea de-a doua etapă decurge ireversibil. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal corespunzătoare primei etape de reducere a cationului fenilmercuric pot fi utilizate cu succes pentru determinarea compușilor fenilmercurici în domeniul de concentrații 10^{-7}—10^{-3} mol·dm^{-3}.

The electrochemical reduction of the phenilmercuric compounds in aqueous medium was studied, using the results of the polarographic measurements in continuous and in alternative sinusoidal current and of the measurements obtained by cyclic voltametry. The reduction of these compounds takes place in two steps, each implying the transfer of an electron. The first step of electrochemical reduction proceeds in a reversible way resulting the phenilmercuric radical at the electrode surface; the second step is irreversible. The polarograms in alternative sinusoidal current corresponding to the first step of reduction of the phenilmercuric cation can be successfully used to the determination of the phenilmercuric compounds in the concentration range 10^{-7}—10^{-3} mol·dm^{-3}.

Было изучено электрохимическое восстановление фенилртутных соединений в водной среде, используя с этой целью результаты полярограифческих измерений в постоянном и синусоидальном переменном токе и результаты, ты, полученные циклической вольтаметрией. Восстановление этих соединений протекает в двух этапах, каждый включая передачу одного электрона. Жервый этап электрохимического восстановления протекает обратимо и приводит к образовагию фенилртутного радикала на поверхности электрода; второй этап протекает необратимо. Полярограммы в синусоидальном переменном токе, соответствующие первому этапу восстановления фенилртутного катиона могут быть успешно использованы для определения фенилртутных соединений в области концентраций 10^{-7}—10^{-3} мол·дм$^{-3}$.

Comportarea electrochimică a compușilor organomercurici a făcut obiectul a numeroase studii, atît din punct de vedere analitic [1—16], cît și din punctul de vedere al mecanismului reacțiilor de electrod [17—42]. Interesul deosebit față de această clasă de compuși organometalici a fost stimulat, pe de o parte, de rolul deosebit jucat de acești compuși în tehnologiile moderne, în special ca pesticide, fungicide, stabilizatori, medicamente etc., iar, pe de altă parte, de efectele toxicologice provocate de acești compuși, știut fiind faptul că, în general, aceștia sînt mai toxici decît mercurul anorganic.

Lucrările de început în acest domeniu au fost inițiate de K r a u s [43] care, electrolizînd soluțiile amoniacale ale halogenurilor alchilmercurice, a arătat că se formează un radical liber, RHg, care disproporționează în R_2Hg, la temperatura camerei. Reducerea polarografică a compușilor arilmercurici a fost semnalată pentru prima dată în 1949 de P a g e și W a l l e r [1], care au arătat că reducerea merthiolatului, asemenea acetatului și azotatului fenilmercuric, se reduce la potențiale mai negative decît la ionii mercurici liberi, dar nu au prezentat un mecanism al reducerii.

Deși studiul comportării electrochimice a cationului fenilmercuric prin polarografie clasică a făcut obiectul mai multor lucrări [18—21, 34, 35], avînd în vedere rezultatele contradictorii ale acestor studii, cît și posibilitățile relativ reduse ale polarografiei clasice privind sensibilitatea determinărilor analitice, prezentul studiu își propune investigarea comportării electrochimice a cationului fenilmercuric prin polaro-

Chim. ION IONECI, dr. chim. ION TĂNASE și prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

grafie în curent continuu, polarografie în curent alternativ sinusoidal şi voltametrie ciclică, în vederea stabilirii unor condiţii optime de determinare a compuşilor fenilmercurici prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă.

Partea experimentală

În vederea efectuării măsurătorilor polarografice în curent continuu şi în curent alternativ sinusoidal, s-a utilizat un ansamblu polarografic cu trei electrozi PRG3-Tacussel şi o celulă RMO6 Tacussel, prevăzută cu manta de termostatare. Capilara utilizată a avut următoarele caracteristici: $m = 1{,}512$ mg·s^{-1}, $\tau = 4{,}15$ s, care au fost determinate în $HClO_4$ 0,1 N, la $-0{,}200$ V faţă de electrodul saturat de calomel, la o înălţime $h = 60$ cm a coloanei de mercur. Drept electrod auxiliar, s-a folosit un electrod de platină spiralat tip Pt 121 Tacussel. Curbele voltametrice cu baleiaj ciclic al tensiunii au fost obţinute cu ajutorul unui ansamblu cu trei electrozi alcătuit dintr-un potenţiostat Wenking HP 72, un generator de semnale triunghiulare GSTP Tacussel şi un înregistrator x—y Orion NE Budapesta. În acest caz, drept electrod de lucru s-a utilizat un fir de platină.

Toate măsurătorile au fost efectuate în condiţii strict controlate de temperatură la $25 \pm 0{,}1$°C, iar potenţialele au fost determinate faţă de electrodul de calomel saturat (Radiometer, tip K 401).

Substanţele utilizate au fost de înaltă puritate sau tip p.a., Pentru prepararea soluţiilor şi clătirea sticlăriei de lucru s-a folosit apă tetradistilată.

Măsurătorile polarografice au fost efectuate în tampoane Britton-Robinson pentru domeniul de $pH = 1{,}8-12$, în $HClO_4$ 0,1 N şi NaOH 0,1 N,

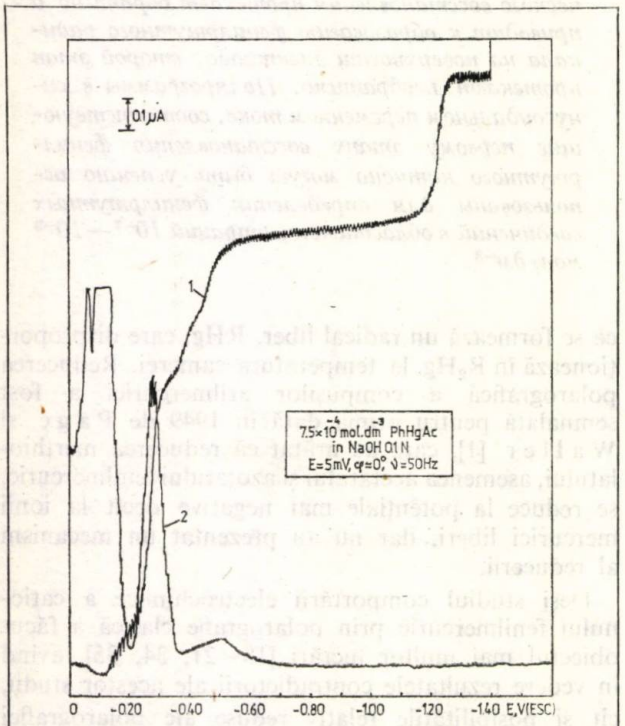


Fig. 1. Polarograma în curent continuu (1), respectiv, în curent alternativ sinusoidal (2), corespunzătoare reducerii cationului fenilmercuric în NaOH 0,1 N.

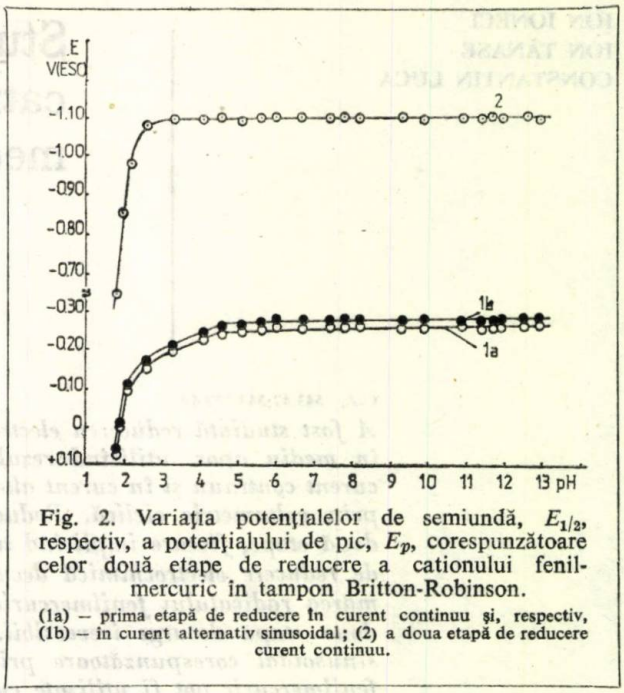


Fig. 2. Variaţia potenţialelor de semiundă, $E_{1/2}$, respectiv, a potenţialului de pic, E_p, corespunzătoare celor două etape de reducere a cationului fenilmercuric în tampon Britton-Robinson.

(1a) — prima etapă de reducere în curent continuu şi, respectiv, (1b) — în curent alternativ sinusoidal; (2) a doua etapă de reducere curent continuu.

utilizînd drept electrolit indiferent KCl 0,1 mol·dm^{-3}. Soluţiile milimolare de compus fenilmercuric au fost preparate prin cîntărirea cantităţii corespunzătoare de clorură, azotat sau acetat de fenilmercur, trecerea acesteia într-un balon cotat împreună cu electrolitul indiferent şi aducerea la semn cu apă tetradistilată. Soluţiile mai diluate au fost totdeauna proaspăt preparate prin diluţie la balon cotat din soluţiile milimolare. Din toate soluţiile supuse măsurătorilor polarografice oxigenul a fost îndepărtat, barbotînd prin acestea, timp de 10 min, un curent de argon purificat.

Rezultate şi discuţii

Reducerea polarografică a cationului fenilmercuric în mediu apos, asemenea altor compuşi organomercurici cu formula generală RHgX, se produce în două etape, cărora le corespund două trepte polarografice în curent continuu, în timp ce în curent alternativ sinusoidal se obţine doar un maxim corespunzător primei etape de reducere (fig. 1). Atunci cînd reducerea se efectuează în tampon Britton-Robinson, utilizînd KCl 0,1 mol·dm^{-3} drept electrolit indiferent, potenţialul de semiundă, $E_{1/2}$, respectiv, potenţialul de pic, E_p, corespunzătoare primei etape de reducere, variază în funcţie de pH (fig. 2) între $+0{,}100$ şi $-0{,}300$ V, iar pentru cea de-a doua etapă de reducere între $-0{,}650$ şi $-1{,}200$ V faţă de electrodul de calomel saturat. Aceste valori sînt distincte de cele obţinute pentru mercurul (II) anorganic sau complexat, cît şi de cele obţinute pentru compuşii alchilmercurici. Rezultă că este posibilă determinarea cationului fenilmercuric, atît în prezenţa mercurului anorganic, cît şi în prezenţa compuşilor alchilmercurici.

Rezultatele experimentale arată că nu apar diferenţe notabile între potenţialele de semiundă corespunzătoare celor două etape de reducere în mediu apos în cazul clorurii, azotatului, acetatului, boratului şi hidroxidului de fenilmercur. Spre deosebire de cazul

reducerii compuşilor alchilmercurici, polarogramele în curent continuu corespunzătoare reducerii cationului fenilmercuric în tampon Britton-Robinson, pe tot domeniul de *p*H investigat, nu prezintă neregularităţi sau maxime care să împiedice măsurarea şi interpretarea acestor polarograme. De semnalat, însă, că polarograma în curent continuu corespunzătoare primei etape de reducere a cationului fenilmercuric în tampon Britton-Robinson şi în NaOH 0,1 N prezintă o preundă la baza acesteia. B e n e s c h şi B e n e s c h [18, 20] au interpretat această preundă ca o undă de adsorbţie de tip B r d i c k a [44], dată de adsorbţia radicalului liber format pe suprafaţa electrodului de mercur. B r o m a n şi M u r r a y [27] au dat o interpretare mai complexă, care implică adsorbţia depolarizantului. D e g r a n d şi L a v i r o n [34, 35] arată că ipoteza propusă de Benesch şi Benesch, chiar dacă este plauzibilă, este greu de verificat. Rezultatele experimentale obţinute au condus la admiterea faptului că este vorba despre o inhibare a reacţiei electrochimice de către produsul R—Hg—R care se acumulează la suprafaţa electrodului, deci este un caz tipic de autoinhibare de tipul al doilea [29].

În privinţa primei etape de reducere în curent continuu, D e g r a n d şi L a v i r o n [34, 35], pe baza rezultatelor măsurătorilor polarografice şi voltametrice, au considerat că această etapă decurge reversibil, fiind controlată de difuziune. Rezultatele obţinute în prezentul studiu, ca urmare a măsurătorilor polarografice în curent continuu şi în curent alternativ sinusoidal şi a celor prin voltametrie ciclică, confirmă, de asemenea, reversibilitatea primei etape de reducere, atît în curent continuu cît şi în curent alternativ sinusoidal.

În figura 3, este prezentată dependenţa $\log\left[\left(\frac{i_p}{i}\right)^{1/2} \mp \left(\frac{i_p - i}{i}\right)^{1/2}\right] = f(E_{cc})$ pentru polarograma în curent alterntiv sinusoidal corespunzătoare primei etape de reducere a cationului fenilmercuric. Această dependenţă este liniară, cu panta de 126 mV, lărgimea picului la semiînălţime fiind de 88 mV. În figura 4, este prezentată voltamograma ciclică obţinută pentru acetatul de fenilmercur în tampon Britton-Robinson la $p\mathrm{H} = 7$. Primul pic catodic corespunde ca formă unei etape de reducere controlată de difuziune, în timp ce picul anodic corespunzător, aparent, nu indică acest lucru; acesta prezintă forma tipică a unui pic de „stripping", adică a unui pic care se obţine prin distrugerea unui film adsorbit pe electrod sau insolubil. Evident, amplitudinea picului anodic este dependentă de viteza de baleiaj. La viteze mici de baleiaj, acest pic nu există, dar apare şi creşte în amplitudine pe măsură ce creşte viteza de baleiaj. Faptul că picul anodic este mic sau inexistent la viteze mici de baleiaj, dar mare şi bine definit la viteze mari, sugerează convingător că se produce o reacţie chimică relativ lentă, care urmează reacţiei electrochimice de reducere a cationului fenilmercuric şi apariţia radicalului fenilmercuric. Pe baza datelor din literatură [18—21, 27, 34, 35] şi a datelor polarografice şi voltametrice obţinute în prezentul studiu, pentru prima etapă de reducere a cationului fenilmercuric pot fi admise următoarele ecuaţii:

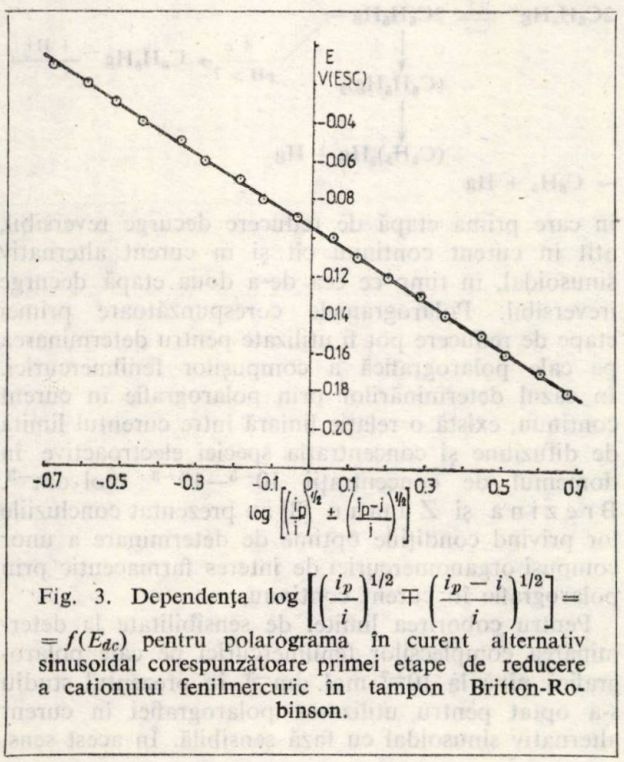


Fig. 3. Dependenţa $\log\left[\left(\frac{i_p}{i}\right)^{1/2} \mp \left(\frac{i_p - i}{i}\right)^{1/2}\right] = f(E_{dc})$ pentru polarograma în curent alternativ sinusoidal corespunzătoare primei etape de reducere a cationului fenilmercuric în tampon Britton-Robinson.

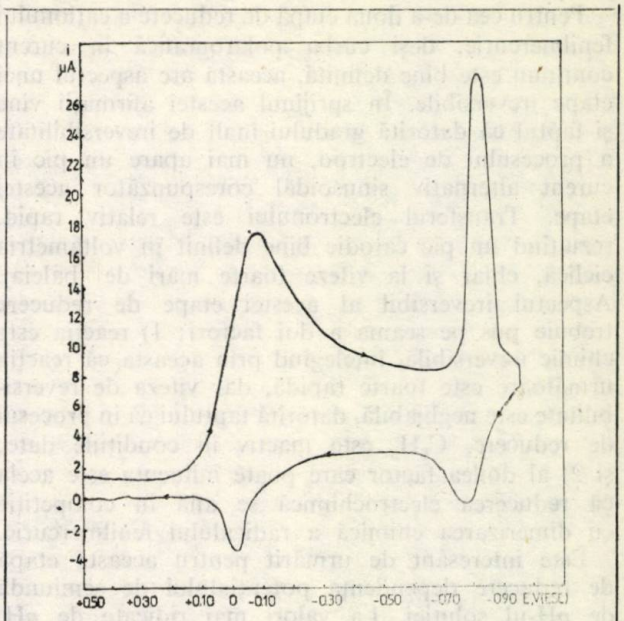


Fig. 4. Voltamograma ciclică obţinută pentru PhHgAc în tampon Britton-Robinson ($p\mathrm{H} = 7{,}00$). $v = 425$m V/s.

$$C_6H_5Hg^+ + e^- \rightleftharpoons C_6H_5Hg \qquad (1)$$

$$2C_6H_5 \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} (C_6H_5Hg)_2 \qquad (2a)$$

$$(C_6H_5Hg)_2 \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} (C_6H_5{-}Hg{-}H_5C_6) + Hg \qquad (2b)$$

Reacţiile (2a) şi (2b) explică datele din voltametria ciclică astfel: la viteze mari de baleiaj reacţia (2b) poate, în mare măsură, să nu aibă loc semnificativ pe durata experimentului, astfel că voltamograma apare ca şi cum ar avea loc un proces care include numai reacţiile (1) şi (2a). La viteze mici de baleiaj, reacţia (2b) poate interveni în echilibru.

Pentru cea de-a doua etapă de reducere a cationului fenilmercuric, deşi curba polarografică în curent continuu este bine definită, aceasta are aspectul unei etape ireversibile. În sprijinul acestei afirmaţii vine şi faptul că datorită gradului înalt de ireversibilitate a procesului de electrod, nu mai apare un pic în curent alternativ sinusoidal corespunzător acestei etape. Transferul electronului este relativ rapid, rezultînd un pic catodic bine definit în voltametria ciclică, chiar şi la viteze foarte mari de baleiaj. Aspectul ireversibil al acestei etape de reducere trebuie pus pe seama a doi factori: 1) reacţia este chimic ireversibilă, înţelegînd prin aceasta că reacţia următoare este foarte rapidă, dar viteza de reversibilitate este neglijabilă, datorită faptului că în procesul de reducere, C_6H_6 este inactiv în condiţiile date; şi 2) al doilea factor care poate influenţa este acela că reducerea electrochimică se află în competiţie cu dimerizarea chimică a radicalului fenilmercuric.

Este interesant de urmărit pentru această etapă de reducere dependenţa potenţialului de semiundă de *p*H-ul soluţiei. La valori mai ridicate de *p*H, $E_{1/2}$ este aproape independent de *p*H, dar la valori < 3 se deplasează rapid către valori mai pozitive, lucru care poate fi interpretat astfel: la valori mari de *p*H, H^+ se află în cantităţi foarte mici în soluţie şi radicalul fenilmercuric poate fi redus la mercur elementar şi un carbanion. Carbanionul poate extrage un proton din molecula apei pentru a da C_6H_6 şi OH^-. La *p*H-uri mici, reducerea radicalului poate fi „asistată" şi de atacul unui proton, lucru care favorizează reducerea, deplasînd potenţialul de semiundă către valori mai pozitive. Ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare celei de-a doua etape de reducere a cationului fenilmercuric pot fi scrise astfel:

$$C_6H_5Hg + H_3O^+ + e \longrightarrow C_6H_6 + Hg + HOH \qquad (3)$$

(în soluţie acidă)

$$C_6H_5Hg + e \rightleftharpoons C_6H_5^- + Hg \qquad (4a)$$

$$C_6H_5 + H_3O^+ \longrightarrow C_6H_6 + HOH, \qquad (4b)$$

(în soluţie bazică)

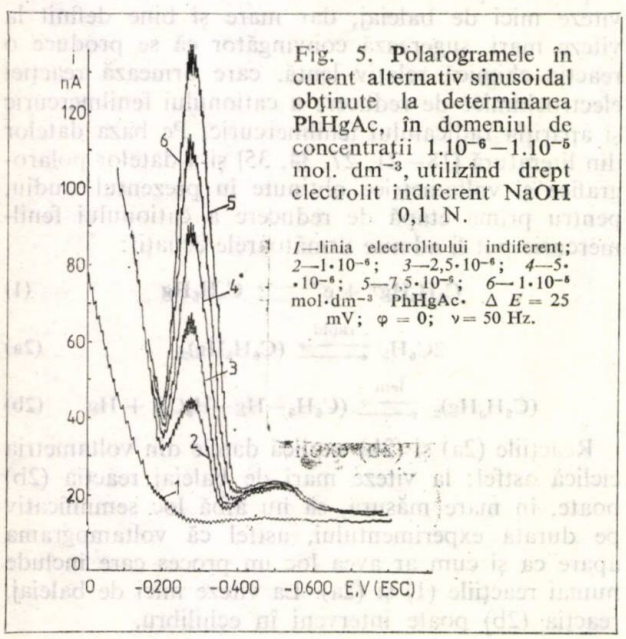


Fig. 5. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obţinute la determinarea PhHgAc, în domeniul de concentraţii 1.10^{-6}—1.10^{-5} mol. dm^{-3}, utilizînd drept electrolit indiferent NaOH 0,1 N.

1—linia electrolitului indiferent; *2*—$1 \cdot 10^{-6}$; *3*—$2{,}5 \cdot 10^{-6}$; *4*—$5 \cdot 10^{-6}$; *5*—$7{,}5 \cdot 10^{-6}$; *6*—$1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} PhHgAc. $\Delta E = 25$ mV; $\varphi = 0$; $\nu = 50$ Hz.

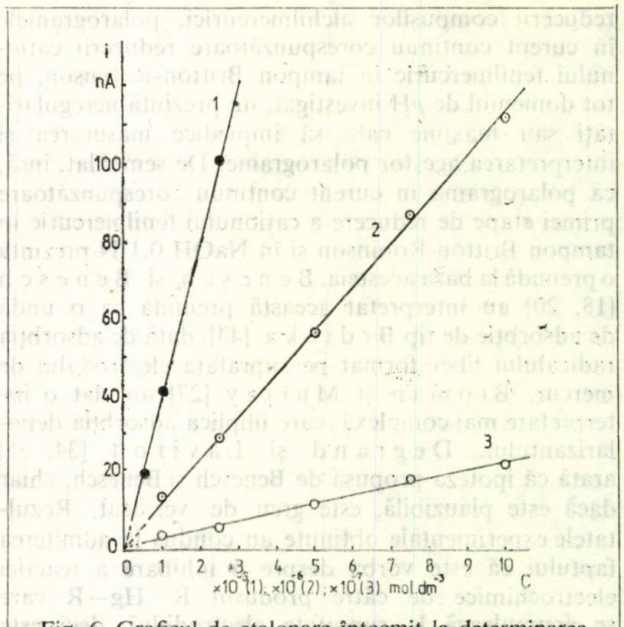
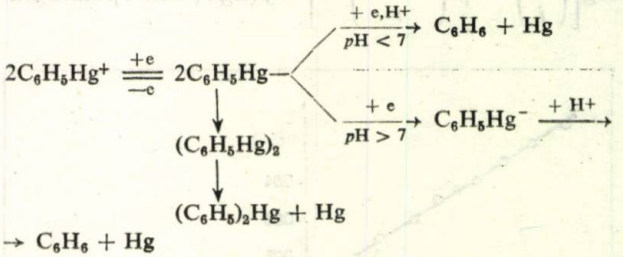


Fig. 6. Graficul de etalonare întocmit la determinarea PhHgAc prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă, în domeniul de concentraţii 1.10^{-7} — 1.10^{-5} mol.dm^{-3}, utilizînd drept electrolit indiferent NaOH 0,1 N.

1—domeniul 1.10^{-6} — 1.10^{-4} mol..dm^{-3} PhHgAc, $\Delta E = 10$ mV, $\varphi = 0$, $\nu = 50$ Hz; *2*—domeniul 1.10^{-6} — 1.10^{-5} mol.dm^{-3} PhHgAc, $\Delta E = 25$ mV, $\varphi = 0$, $\nu = 50$ Hz; *3*—domeniul 1.10^{-7} — 1.10^{-6} mol.dm^{-3} PhHgAc, $\Delta E = 30$ mV, $\varphi = 0$, $\nu = 50$ Hz.

prin urmare, mecanismul celei de-a doua etape de reducere în mediu acid este diferit de cel în mediu bazic.

Observaţiile prezentate conduc la următoarea schemă de reducere electrochimică a cationului fenilmercuric în mediu apos:



în care prima etapă de reducere decurge reversibil, atît în curent continuu cît şi în curent alternativ sinusoidal, în timp ce cea de-a doua etapă decurge ireversibil. Polarogramele corespunzătoare primei etape de reducere pot fi utilizate pentru determinarea pe cale polarografică a compuşilor fenilmercurici. În cazul determinărilor prin polarografie în curent continuu, există o relaţie liniară între curentul limită de difuziune şi concentraţia speciei electroactive în domeniul de concentraţii 10^{-5}—10^{-3} mol·dm^{-3}. Brezina şi Zuman [8] au prezentat concluziile lor privind condiţiile optime de determinare a unor compuşi organomercurici de interes farmaceutic prin polarografie în curent continuu.

Pentru coborîrea limitei de sensibilitate la determinarea complecşilor fenilmercurici pe cale polarografică pînă la 10^{-7} mol. dm^{-3}, în prezentul studiu s-a optat pentru utilizarea polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă. În acest sens,

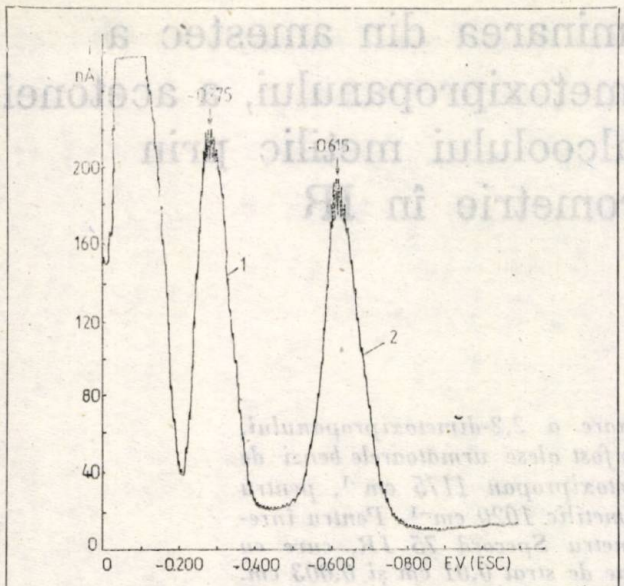


Fig. 7. Polarograma în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă pentru 5.10^{-5} mol. dm^{-3} PhHgAc (1) + 5.10^{-5} mol.dm^{-4} EtHgCl (2), utilizînd drept electrolit indiferent NaOH 0,1 N. $\Delta E = 15$ mV, $\varphi = 0$, $\nu = 50$ Hz.

s-a studiat mai întîi influenţa diferiţilor parametri ai metodei asupra mărimii curentului maxim de pic, în vederea stabilirii condiţiilor experimentale optime de dozare a acestor compuşi, în sensul creşterii preciziei, sensibilităţii şi selectivităţii metodei. Astfel, a fost studiată influenţa frecvenţei şi amplitudinii tensiunii alternative suprapuse, precum şi a fazei de detecţie, stabilindu-se: $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0°$, iar valoarea amplitudinii între 5 şi 30 mV, în funcţie de domeniul de concentraţii abordat.

După selectarea parametrilor optimi s-a trecut la analiza modului de variaţie a curentului maxim de pic în funcţie de concentraţia cationului fenilmercuric din soluţie în diferiţi electroliţi indiferenţi (tampon Britton-Robinson, NaOH 0,1 N, $HClO_4$ 0,1 N) şi apoi la întocmirea graficelor de etalonare pentru diferite domenii de concentraţii. În figura 5, sînt prezentate polarogramele în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă obţinute la determinarea acetatului de fenilmercur în domeniul de concentraţii $1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ mol·dm^{-3}, în NaOH 0,1 N ca electrolit indiferent, iar în figura 6, este prezentat graficul de etalonare întocmit pentru domeniul de concentraţii 10^{-4}—10^{-7} mol·dm^{-3} în acelaşi electrolit indiferent. Picuri bine definite şi dependenţe liniare $i = f(C)$ au fost obţinute pentru acelaşi domeniu de concentraţii şi în ceilalţi electroliţi indiferenţi testaţi. Limita de sensibilitate atinsă la determinarea cationului fenilmercuric prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă a fost stabilită la $1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3}.

Faptul că în toate mediile testate potenţialul de pic corespunzător primei etape de reducere a cationului fenilmercuric are valori diferite de cele obţinute pentru compuşii alchilmercurici. Mercurul (II) complexat sau anorganic permite determinarea compuşilor fenilmercurici în prezenţa altor compuşi organomercurici, cît şi dozarea simultană a acestora. În figura 7, este prezentată polarograma în curent alternativ sinusoidal pentru un amestec de cationi fenil- şi etilmercuric. Diferenţa între potenţialele celor două picuri este de aproximativ 340 mV, în NaOH 0,1 N ca electrolit indiferent, care asigură dozarea selectivă a fiecăruia dintre cationi într-un larg domeniu de concentraţii.

În concluzie, studiul comportării electrochimice a cationului fenilmercuric prezentat a permis să se stabilească că reducerea acestui cation se produce în două etape, prima decurgînd reversibil în condiţii polarografice în curent continuu cît şi în curent alternativ sinusoidal, cea de-a doua decurgînd ireversibil. Polarograma în curent alternativ sinusoidal, fiind bine definită şi simetrică, poate fi utilizată cu succes pentru determinarea sensibilă şi selectivă a compuşilor fenilmercurici în domeniul de concentraţii 10^{-7}—10^{-3} mol·dm^{-3}.

Bibliografie

1. PAGE, J. E. şi WALLER, J. G., Analyst, **74**, 1949, p. 292.
2. KAJIMURA, T. şi YAMAMOTO, S., Japan Analyst, **4**, 1955, p. 152.
3. USAMI, S., Japan Analyst, **5**, 1956, p. 499.
4. KATAKEMORI, M. şi HANDA, H., Ann. Rep. Tekamine Lag., **8**, 1957, p. 233.
5. SHIROTA, N., KATAKEMORI, M. şi HANDA, H., Ann. Rep. Tekamine Lab., **9**, 1957, p. 198.
6. CASEY, P., CARROLL, J. J. şi STALICA, N. R., Proc. Penn. Acad. Sci., **32**, 1958, p. 63.
7. BRUJA, N. Z., Rev. Chim. (Bucureşti), **9**, nr. 7, 1958, p. 685.
8. BREZINA, M. şi ZUMAN, P., „Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy", Interscience, New York, 1958, p. 527.
9. CASEY, P. şi WAGNER, W., Proc. Penn. Acad. Sci., **26**, 1962, p. 281.
10. BUZUGLYI, V. D. şi PONOMAREV, Y. P., J. Anal. Chem. U.S.S.R., **19**, 1964, p. 817.
11. SATO, H., SHIMAMINE, N., Esei Shikensho Hohoku, **83**, 1965, p. 39.
12. BUZUGLYI, V. D., PONOMAREV, Y. P., J. Anal. Chem. U.S.S.R., **20**, 1964, p. 1274.
13. HOPES, T. M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **49**, 1966, p. 8401.
14. PORTES, G. S., J. Pharm. Pharmacol., **20**, (Suppl.), 1968, p. 43.
15. FLEET, B. şi JEE, R. D., Talanta, **16**, 1969, p. 1561.
16. IRELAND-RIPERT, J., BERMOND, A. şi DUCAUZE, C., Anal. Chim. Acta, **143**, 1982, p. 249.
17. COSTA, G., Ann. Chim (Rome), **38**, 1948, p. 655.
18. BENESCH, R. şi BENESCH, R. E., J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, p. 3391.
19. VOJIR, V., Coll. Czech. Chem. Commun., **16**, 1951, p. 448.
20. BENESCH, R., BENESCH, R. E., J. Phys. Chem., **56**, 1952, p. 648.
21. VOJIR, V., Chem. Listy, **46**, 1952, p. 129.
22. WUGGATZER, W. L., CROSS, J. M., J. Am. Pharm. Assoc., **41**, 1952, p. 80.
23. O'DONNEL, L. M. şi KREKE, C. W., J. Am. Pharm. Assoc., **48**, 1959, p. 268.
24. HAMAMOTO, J. şi KATAKEMORI, N., Nippon Nogeikagaku Kaishi, **35**, 1961, p. 48.
25. O'DONNEL, L. M., SCHWARZKOPF, A. şi KREKE, C. W., J. Pharm. Sci., **52**, 1963, p. 659.
26. HUSH, N. S. şi OLDHAM, K. B., J. Electroanal. Chem., **6**, 1963, p. 34.
27. BROMAN, R. F. şi MURRAY, R. W., Anal. Chem., **37**, 1965, p. 1408.
28. DESSY, R. E., KITCHING, W., PSARRAS, T., SALINGER, R., CHEN, A. şi CHIVERS, T., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 460.
29. LAVIRON, E., DEGRAND, CH., Bull. Soc. Chim. France, **7**, 1966, p. 2194.
30. YOSAHIDA, K., TSUTSUMI, S., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 468.
31. BUTIN, K. P., BELETSKAYA, I. P., RYABTSEV, A. N. şi REUTOV, O. A., Elektrokhimiya, **3**, 1967, p. 1318.
32. BUTIN, K. P., RYABTSEV, A. N., PETROSYAN, V. S., BELETSKYA, I. P. şi REUTOV, O. A., Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S, **183**, 1968, p. 1328.
33. BUTIN, K. P., RYABTSEV, A. N., BELETSKAYA, I. P. şi REUTOV, O. A., Zh. Org. Khim., **4**, 1968, p. 934.
34. DEGRAND, C., LAVIRON, E., Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1968, p. 2228.
35. DEGRAND, C. şi LAVIRON, E., Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1968, p. 2233.
36. BUTIN, K. P., KASHIN, A. N., BELETSKAYA, I. P. şi REUTOV, O.A., J. Organometal. Chem., **16**, 1969, p. 27.
37. FLEET, B., JEE, R. D., J. Electroanal. Chem., **25**, 1970, p. 397.
38. BUTIN, K. P., KASHIN, A. N., ERSHLER, A. B., STRELETS, V. V., BELETSKAYA, I. P. şi REUTOV, O. A., J. Organometal. Chem., **39**, 1972, p. 327.
39. DENISOWICH, I. P. şi GUBIN, S. P., J. Organometal. Chem., **57**, 1973, p. 87.
40. DENISOWICH, I. P. şi GUBIN, S. P., J. Organometal. Chem., **57**, 1973, p. 99.
41. HEATON, R. C. şi LAITINEN, H. A., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 547.
42. FOUZDER, N. B. şi FLEET, B., în „Polarography of Molecules of Biological Significance", ed. W. F. Smith, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1979, p. 261.
43. KRAUS, C. A., J. Am. Chem. Soc., **35**, 1913, p. 1732.
44. BRDICKA, R., Z. Elektrochem., **48**, 1942, p. 278.

Intrat în redacţie: 28. XII. 1984

ILEANA PANOVICI
CORNELIU MANOLIU
LILIANA COSTACHE

Determinarea din amestec a 2,2-dimetoxipropanului, a acetonei și a alcoolului metilic prin spectrometrie în IR

C.Z.: 547.284.3:547.261:543.422.4

Se prezintă o metodă de determinare a 2,2-dimetoxipropanului, a acetonei și a alcoolului metilic. Au fost alese următoarele benzi de absorbție analitice: pentru 2,2-dimetoxipropan 1175 cm^{-1}, pentru acetonă 1705 cm^{-1} și pentru alcool metilic 1020 cm^{-1}. Pentru înregistrări s-a utilizat un spectrofotometru Specord 75 IR, cuve cu ferestre de clorură de sodiu și grosime de strat 0,01 cm și 0,003 cm.

The way of determining the 2,2-dimethoxypropane (DMP), the acetone (AC) and the methylic alcohol (AM) is presented. The following adsorption bands have been chosen: for DMP at 1175 cm^{-1}, for AC at 1705 cm^{-1} and for AM at 1020 cm^{-1}. The recordings have been made by means of an IR absorption spectrophotometer Specord 75 with double fascicle, cells with layer width of 0.01 cm and 0.003 cm and NaCl windows.

Описывается метод определения 2,2-диметоксипропана, ацетона и метилового спирта. Были выбраны следующие аналитические полосы поглощения: для 2,2-диметоксипропана 1175 $см^{-1}$, для ацетона 1705 $см^{-1}$ и для метилового спирта 1020 $см^{-1}$. Для зарегистрирования использовался спектрофотометр Спекорд 75 IR, кюветы с окошками из хлористого натрия и толщина слоя 0,01 см и 0,003 см.

La sinteza 2,2-dimetoxipropanului (DMP), amestecul de reacție conține, pe lîngă produsul principal și acetonă (AC), alcool metilic (AM) și apă. Lucrarea prezintă un mod de determinare a DMP, AC și AM, după îndepărtarea apei din amestecul de reacție.

Literatura de specialitate indică domenii de absorbție în infraroșu pentru grupele structurale ale acestor componenți [1, 2], dar aceste domenii se suprapun parțial. Ca urmare, a fost necesar să se caute benzi de absorbție analitice caracteristice fiecărui component în parte, în așa fel încît influențele reciproce între componenții amestecului sau între ei și solventul utilizat să fie minime.

În figurile 1—3 sînt redate spectrele de absorbție în IR ale celor trei componenți, din care s-au ales următoarele benzi de absorbție analitice: 1175 cm^{-1} pentru DMP, 1705 cm^{-1} pentru AC și 1020 cm^{-1} pentru AM.

S-au luat în considerare numai spectrele de absorbție în IR ale celor trei componenți, deoarece apa este îndepărtată din amestec prin intermediul sulfatului de sodiu anhidru [3], cunoscut fiind faptul că ferestrele cuvelor de IR sînt confecționate din materiale higroscopice (NaCl, KBr) și că absorbția apei în IR este foarte mare.

Studiind spectrele de absorbție în IR ale celor trei componenți se observă că:

— *DMP* prezintă absorbție în banda analitică a *AM* și banda sa nu este interferată;

— *AC* nu absoarbe în celelalte benzi analitice alese și banda sa nu este interferată;

— *AM* nu absoarbe în celelalte benzi analitice alese și banda sa este interferată de *DMP*.

Pe baza acestor observații, *DMP* și *AC* se pot determina direct din benzile de absorbție analitice

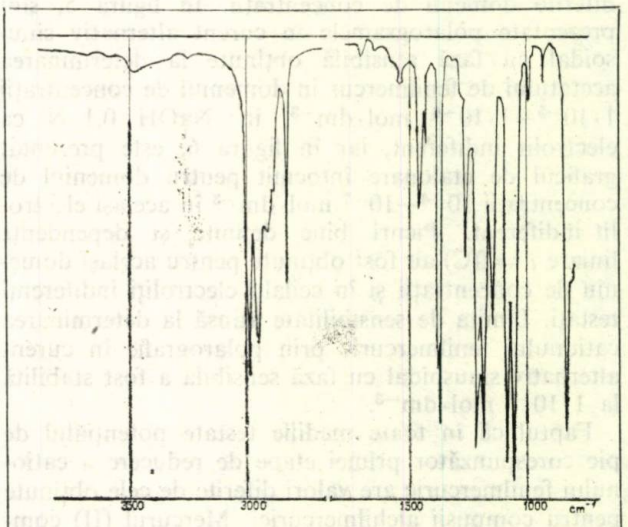


Fig. 1. Spectrul de absorbție în IR a 2,2-dimetoxipropanului.

Dr. chim. ILEANA PANOVICI și dr. chim. CORNELIU MANOLIU Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Chim. LILIANA COSTACHE, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

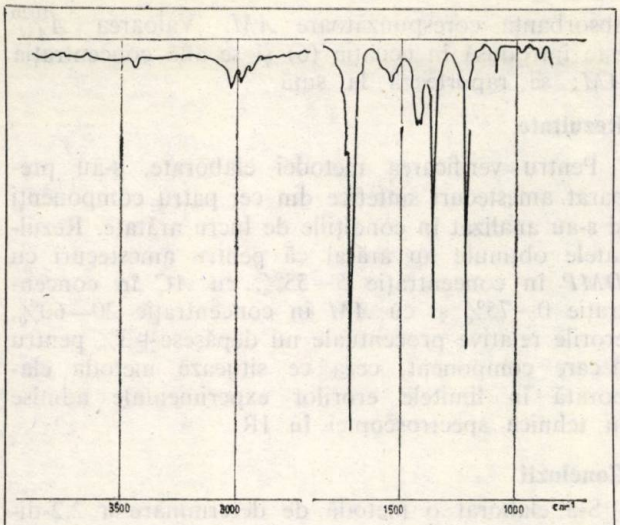


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR a acetonei.

după calibrarea aparatului cu componenți puri în tetraclorură de carbon, solventul ales.

Pentru determinarea *AM* se va utiliza proprietatea de aditivitate a absorbanței:

$$A^{1020} = \varepsilon_{AM}^{1020} \cdot c_{AM} \cdot d + \varepsilon_{DMP}^{1020} \cdot c_{DMP} \cdot d \qquad (1)$$

în care

A este absorbanța;

ε — absorbtivitatea unui component într-o bandă de absorbție;

c — concentrația;

d — grosimea stratului, cm.

Valoarea absorbtivității ε_{DMP}^{1020} va fi calculată din etaloane de *DMP* în tetraclorură de carbon și va servi la obținerea absorbanței datorată *DMP*, în banda de absorbție la 1020 cm^{-1}. Această valoare va fi scăzută din valoarea absorbanței totale A^{1020}, obținîndu-se astfel o serie de perechi de valori absorbanță A_{AM}^{1020} — concentrație. Din aceste valori se va calcula ecuația dreptei de calibrare prin metoda celor mai mici pătrate. Toți componenții se vor raporta la sută.

Partea experimentală

a. *Aparatura.* S-a utilizat un spectrofotometru de absorbție în infraroșu Specord 75 IR cu dublu fascicul și domeniul de înregistrare de la 4 000 cm^{-1} la 400 cm^{-1}; cuve fixe cu ferestre de clorură de sodiu și grosime de strat $d = 0{,}01$ cm și 0,003 cm.

b. *Condiții de înregistrare.* Domeniile înregistrate sînt 1 800—1 650 cm^{-1} și 1 050—950 cm^{-1} folosind cuvele cu $d = 0{,}003$ cm; 1 200—1 100 cm^{-1} folosind cuvele cu $d = 0{,}01$ cm; fanta *3*, amplificare 1, timp de înregistrare 1, întîrzietor 0,3; compensare-cuvă cu tetraclorură de carbon.

c. *Calibrarea aparatului*

Trasarea curbei de calibrare pentru DMP

S-au preparat gravimetric 10—15 etaloane de *DMP* în tetraclorură de carbon, cu concentrații între 0,40% și 2,00%. După omogenizare, s-au înregistrat etaloanele în condițiile de lucru anterior prezentate și s-au citit absorbanțele corespunzătoare, folosind metoda liniei de zero, în banda de absorbție 1 175 cm^{-1} (cuvele cu grosimea de strat 0,01 cm). Din perechile de valori c, A s-a calculat prin metoda celor mai mici pătrate, ecuația dreptei de calibrare (2):

$$A^{1175} = -0{,}006 + 0{,}380 \cdot c \qquad (2)$$

Trasarea curbei de calibrare pentru AC

S-au preparat gravimetric 10—15 etaloane de *AC* în tetraclorură de carbon, cu concentrații între 0,30% și 1,50%. După omogenizare, s-au înregistrat etaloanele în condițiile de lucru anterior prezentate și s-au citit absorbanțele corespunzătoare, folosind metoda liniei de zero, în banda de absorbție 1 705 cm^{-1} (cuvele cu grosime de strat 0,003 cm). Din perechile de valori c, A s-a calculat cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, ecuația dreptei de calibrare (3):

$$A^{1705} = 0{,}018 + 0{,}294 \cdot c \qquad (3)$$

Calcularea valorii ε_{DMP}^{1020}

Etaloanele folosite la trasarea curbei de calibrare pentru DMP s-au înregistrat în condițiile anterior prezentate și s-au citit absorbanțele corespunzătoare, folosind metoda liniei de zero, în banda de absorbție la 1 020 cm^{-1} (cuvele cu grosime de strat de 0,003 cm). Din perechile de valori c, A s-au calculat valorile absorbtivității, folosind legea Lambert-Beer:

$$\varepsilon = \frac{A}{d \cdot c} \qquad (4)$$

S-a făcut media valorilor găsite și $\varepsilon_{DMP}^{1020} = 5{,}067$.

Trasarea curbei de calibrare pentru AM

S-au preparat gravimetric 10 etaloane de *DMP* și *AM* în tetraclorură de carbon, cu concentrația *AM* între 0,60 și 1,50% și concentrația *DMP* între 0,40 și 2,00%. După omogenizare, fiecare etalon a fost înregistrat în condițiile de lucru prezentate anterior (cuvele cu grosime de strat de 0,003 cm) și s-a citit absorbanța în banda de absorbție la 1 020 cm^{-1}. S-a calculat, apoi, absorbanța corespunzătoare *AM* folosind relația (5):

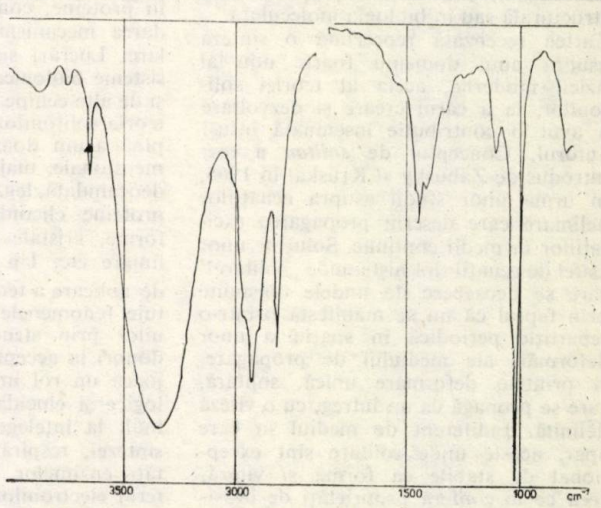


Fig. 3. Spectrul de absorbție în IR a alcoolului metilic.

$$A_{AM}^{1020} = A^{1020} - (5{,}067 \cdot 0{,}003 \cdot c_{DMP}) \quad (5)$$

Din perechile de valori c, A, s-a calculat, prin metoda celor mai mici pătrate, ecuaţia dreptei de calibrare pentru *AM* (6):

$$A_{AM}^{1020} = -0{,}060 + 0{,}289 \cdot c \quad (6)$$

d. *Prelucrarea probelor*

Din proba de analizat care conţine cei patru componenţi, se prepară gravimetric o soluţie în tetraclorură de carbon cu concentraţia între 2,5 şi 3,5%. După agitare timp de 1 min, se introduce în soluţie 0,2—0,5 g sulfat de sodiu anhidru, în funcţie de cantitatea de soluţie. După agitare timp de 2 min, se lasă să se decanteze. Soluţia lipsită de opalescenţă este înregistrată astfel:

— în domeniul 1 200—1 100 cm^{-1}, folosind cuvele cu $d = 0{,}01$ cm, se citeşte absorbanţa corespunzătoare în banda de absorbţie 1 175 cm^{-1} şi din ecuaţia (2) se determină concentraţia *DMP*; se raportează la sută;

— în domeniul 1 800—1 650 cm^{-1}, folosind cuvele cu $d = 0{,}003$ cm; se citeşte absorbanţa corespunzătoare în banda de absorbţie la 1 705 cm^{-1} şi din ecuaţia (3) se determină concentraţia *AC*; se raportează la sută;

— în domeniul 1 050—950 cm^{-1}, folosind cuvele cu $d = 0{,}003$ cm; se citeşte absorbanţa corespunzătoare în banda de absorbţie la 1 020 cm^{-1}. Această valoare A^{1020} se introduce în ecuaţia (5), concentraţia *DMP* fiind deja cunoscută, şi se află în final absorbanţa corespunzătoare *AM*. Valoarea A_{AM}^{1020} este introdusă în ecuaţia (6) şi se află concentraţia *AM*; se raportează la sută.

Rezultate

Pentru verificarea metodei elaborate, s-au preparat amestecuri sintetice din cei patru componenţi şi s-au analizat în condiţiile de lucru arătate. Rezultatele obţinute au arătat că pentru amestecuri cu *DMP* în concentraţie 5—55%, cu *AC* în concentraţie 0—75% şi cu *AM* în concentraţie 20—60%, erorile relative procentuale nu depăşesc ±3% pentru fiecare component, ceea ce situează metoda elaborată în limitele erorilor experimentale admise în tehnica spectroscopiei în IR.

Concluzii

S-a elaborat o metodă de determinare a 2,2-dimetoxipropanului, a acetonei şi a alcoolului metilic folosind benzi de absorbţie analitice în domeniul IR. Erorile relative procentuale nu depăşesc ±3% pentru fiecare component dozat. Calibrarea aparatului este puţin mai laborioasă, dar durata analizei unei probe este de cel mult o oră.

Bibliografie

1. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. D., „Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică 1966, p. 315, 345, 408.
2. BELLAMY, L. J., „The IR Spectra of Complex Molecules", London Methuen et Co. Ltd., 1958, p. 95, 116, 132.
3. PANOVICI, I. I. şi MANOLIU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 24, nr. 3, 1973, p. 216.

Intrat în redacţie: 17.VI.1985

recenzii

A. S. DAVYDOV: Solitons in Molecular Systems. **Solitonii în sisteme moleculare.** D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1985, 319 pag.

Profesorul A. S. Davîdov, de la Institutul de fizică teoretică din Kiev (U.R.S.S.), este cunoscut ca autor al cărţilor „Mecanica cuantică" şi „Teoria corpului solid". Mai puţin cunoscută este activitatea sa ştiinţifică, răspîndită în mai multe domenii ale fizicii, cu rezultate remarcabile, care au implicaţii profunde nu numai în fizica teoretică, ci şi în chimia structurală sau în biologia moleculară.

Cartea recenzată reprezintă o sinteză asupra unui domeniu foarte nou al fizicii moderne, acela al teoriei solitonilor, la a cărui creare şi dezvoltare a avut o contribuţie însemnată însuşi autorul. Conceptul de *soliton* a fost introdus de Zabusky şi Kruskal în 1965, în urma unor studii asupra ecuaţiilor neliniare care descriu propagarea excitaţiilor în medii continue. Soluţiile unor astfel de ecuaţii sînt nişte unde „solitare" care se deosebesc de undele obişnuite prin faptul că nu se manifestă printr-o repartiţie periodică în spaţiu a unor deformări ale mediului de propagare, ci printr-o deformare unică, solitară, care se propagă ca un întreg, cu o viteză definită. Indiferent de mediul în care apar, aceste unde solitare sînt excepţional de stabile ca formă şi viteză, ceea ce le conferă proprietăţi de cvasiparticule şi le fac astfel utilizabile în explicarea multor fenomene noi observate în fizică, chimie sau biologie. În adevăr, s-a dovedit că modul ideal de transport fără pierderi al excitaţiilor vibraţionale sau al sarcinilor elementare printr-un mediu îl constituie transferul lor sub formă de astfel de unde solitare, sau prin solitoni. Ca urmare, solitonii pot juca un rol important în procesele de transfer de energie şi de sarcină. Autorul însuşi a încercat să explice pe această cale un foarte important fenomen biochimic, transportul energiei vibraţionale (eliberată prin hidroliza ATP-ului) în proteine, contribuind astfel la elucidarea mecanismului contracţiei musculare. Lucrări similare, dar pentru alte sisteme biologice, au fost apoi efectuate şi de alte echipe de cercetători. Deoarece teoria solitonilor este bine pusă la punct pînă acum doar pentru sisteme unidimensionale, majoritatea aplicaţiilor sînt, deocamdată, legate de astfel de sisteme — proteine elicoidale, alte molecule filiforme, cristale nemetalice cu formaţii liniare etc. Un alt domeniu interesant de aplicare a teoriei solitonilor îl constituie fenomenele de transfer al electronilor prin structuri moleculare de la donori la acceptori. Astfel de fenomene joacă un rol important în sisteme biologice şi elucidarea lor poate contribui mult la înţelegerea mecanismului fotosintezei, respiraţiei celulare sau activităţii enzimelor. Pînă nu de mult, transferul electronilor era atribuit unui efect cuantic de tunelare, însă teoria s-a lovit de o serie de dificultăţi, care recent au fost depăşite prin aplicarea teoriei solitonilor la proteine elicoidale, în care se admite că între grupările peptidice există o interacţie puternică. Astfel de studii sînt relevante şi pentru alte tipuri de molecule, atît biologice cît şi nebiologice, cum ar fi unele cristale organice cu formaţii planare (TCNQ, TMTSF etc.) între care sînt dispuşi diferiţi ioni şi care prezintă proprietăţi conductoare unidirecţionale, uneori chiar supraconductoare. Un alt domeniu interesant în care teoria solitonilor joacă un rol important este conducţia protonică în lungul legăturilor de hidrogen în compuşi cum ar fi alcoolii sau hidraţii de carbon solizi, sau gheaţa. Un succes deosebit al teoriei solitonilor în acest domeniu îl constituie explicarea funcţionării „pompei de protoni", răspunzătoare de diferenţele de potenţial create în membrane celulare care facilitează sinteza APT-ului.

Cartea recenzată tratează în detaliu toate aceste probleme şi încă multe altele, folosind un aparat matematic complex, dar exprimat cu o claritate şi o competentă remarcabile. Lucrarea pune la dispoziţia cititorului interesat toate metodele teoretice de care are nevoie, abordate gradat, pe măsura desfăşurării problemelor şi completate cu cîteva anexe matematice grupate la sfîrşitul cărţii. O listă de 268 de referinţe bibliografice orientează spre alte lucrări relevante pe cel care doreşte să aprofundeze anumite aspecte.

A. BUTUCELEA

SANDA BUDRUGEAC

Determinarea gaz-cromatografică a tetralinei și a decalinei din naftalină hidrofinată, utilizînd o coloană capilară din sticlă

C.Z.: 543.544:668.746.2—1.4

Lucrarea prezintă aplicarea metodei gaz-cromatografice la analiza tetralinei și a celor doi izomeri ai decalinei, produși ce se pot forma în procesul tehnologic de hidrofinare a naftalinei. Metoda permite decelarea unor cantități de 5—10 mg/μl de compus (tetra, cis, trans) cu o precizie de 0,5%.

The paper presents the applications of the gas-chromatographic method to the analysis of tetraline and of the two isomers of decaline, products that appear in the technological process of naphtaline hydrofination. The method allows the decellation of amounts of 5—10 mg/μl of compound (tetra, cis, trans) with a precision of 0.5%.

В работе описано применение газ-хроматографического метода при анализе тетралина и двух изомеров декалина, которые могут образоваться в технологическом процессе гидрофинирования нафталина. Метод позволяет определение в количестве 5—10 мг/μл вещества (тетра, цис, транс) с точностью 0,5%.

În procesul tehnologic de hidrofinare a naftalinei, proces ce are la bază o reacție de hidrogenare [1], se pot forma, în funcție de modul în care este condusă hidrogenarea, tetrahidronaftalina (tetralina) și decahidronaftalina (decalina) sub forma amestecului celor doi stereoizomeri (fig. 1).

În acest proces poate fi semnalată numai prezența tetralinei și/sau a unei cantități mai mari din cei doi izomeri ai decalinei. Se știe, de asemenea [2], că izomerul *trans* al decalinei este forma cea mai stabilă și numai în anumite condiții (de exemplu, sub acțiunea catalitică a triclorurii de aluminiu) *cis*-decalina trece, practic cantitativ, în *trans*-decalină.

În condițiile analizei gaz-cromatografice (GC) aplicate în acest studiu, nu au loc asemenea transformări, astfel încît aplicarea acestei metode rezolvă fără impedimente separarea tetralinei și a celor doi izomeri ai decalinei. În literatura de specialitate, prezența tetralinei ca impuritate în naftalina tehnică, precum și dozarea GC a acesteia (alături de alte 53 de impurități) sînt descrise de M i k o l a j c z a c [3, 4].

În continuare, se prezintă pe scurt aplicarea metodei gaz-cromatografice la determinarea calitativă și cantitativă a compușilor enumerați, utilizînd pentru aceasta o coloană capilară din sticlă.

Partea experimentală

S-a utilizat următoarea aparatură: gaz-cromatograf CARLO ERBA 2400; programator de temperatură CARLO ERBA, model 220; înregistrator SPEDOMAX XL 681; detector cu ionizare în flacără (FID); coloană cromatografică — coloană capilară din sticlă.

Reactivi utilizați:

Pentru stabilirea condițiilor de separare GC s-a folosit un amestec comercial de decalină (23% izomer *trans*—77% izomer *cis*) de proveniență FLUKA și tetralină de puritate 99% (apreciată GC).

Condiții de lucru

Separarea GC pe amestec sintetic de compuși, precum și analiza propriu-zisă a probelor de naftalină au fost realizate utilizînd coloana cromatografică și condițiile de lucru prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Avînd în vedere caracterul hidrocarbonat al compușilor studiați, încercările de separare preliminare

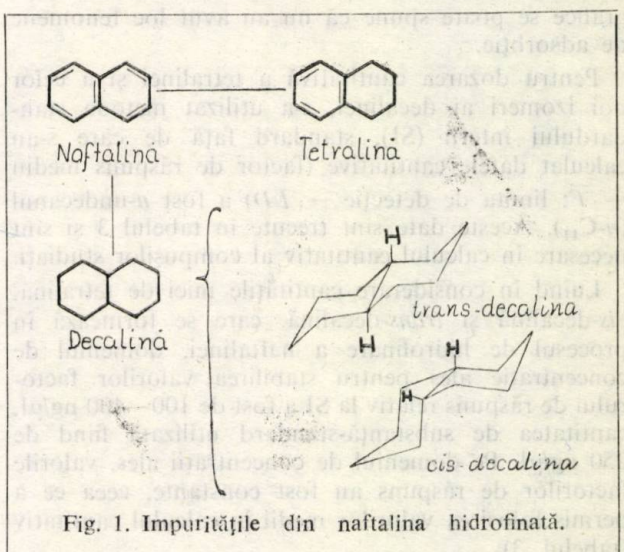


Fig. 1. Impuritățile din naftalina hidrofinată.

Chim. SANDA BUDRUGEAC, Centrul de Medicină Sportivă—București.

Tabelul 1

CONDIȚII DE OPERARE UTILIZATE LA ANALIZA GAZ — CROMATOGRAFICĂ A TETRALINEI ȘI *cis*-,*trans*- DECALINEI

Coloana cromatografică			Regim izoterm de temperatură, °C			Gaz purtător	*D*, ml/min	*R*
L, m	ø, mm	faza staționară	coloană	detector	injector			
36	0,3	OV—101	70	260	260	H_2	3	20

Obs.: *D* — debitul gazului purtător în coloana cromatografică; *R*—raportul de divizare a probei în injector.

s-au făcut pe o fază staționară siliconică de tip OV-101, utilizată pentru separarea hidrocarburilor aromatice policondensate [5], fază staționară ce s-a dovedit a fi selectivă și în acest caz.

În condițiile de lucru menționate în tabelul 1, s-a obținut cromatograma din figura 2, pe baza căreia s-a calculat timpul de reținere relativ la SI al compușilor studiați, necesar identificării acestora în probe provenite din diferitele etape ale procesului de hidrofinare a naftalinei. Valorile timpilor de reținere relativi la SI, precum și punctele de fierbere pentru fiecare compus în parte sînt redate în tabelul 2.

Urmărind cromatograma din figura 2 și datele

Tabelul 2

TIMPII DE REȚINERE RELATIVI LA *n*-UNDECAN ȘI PUNCTELE DE FIERBERE A COMPUȘILOR STUDIAȚI

Denumire compus	Temperatură de fierbere, °C	Timp de reținere relativ la *n*-C_{11}
trans-decalină	187,25	0,682
cis-decalină	195,7	0,870
Tetralină	207,2	1,16

Obs.: Timpul de reținere a *n*-undecanului = 525 s

din tabelul 2, se constată că eluția, în cazul acestor compuși, are loc în ordinea temperaturilor de fierbere. De asemenea, după forma vîrfurilor cromatografice se poate spune că nu au avut loc fenomene de adsorbție.

Pentru dozarea cantitativă a tetralinei și a celor doi izomeri ai decalinei, s-a utilizat metoda standardului intern (SI), standard față de care s-au calculat datele cantitative (factor de răspuns mediu — $\overline{F}$; limita de detecție — *LD*) a fost *n*-undecanul (*n*-C_{11}). Aceste date sînt trecute în tabelul 3 și sînt necesare în calculul cantitativ al compușilor studiați.

Luînd în considerare cantitățile mici de tetralină, *cis*-decalină și *trans*-decalină, care se formează în procesul de hidrofinare a naftalinei, domeniul de concentrație ales pentru stabilirea valorilor factorului de răspuns relativ la SI a fost de 100—400 ng/µl, cantitatea de substanță-standard utilizată fiind de 250 ng/µl. Pe domeniul de concentrații ales, valorile factorilor de răspuns au fost constante, ceea ce a permis folosirea valorilor medii în calculul cantitativ (tabelul 3).

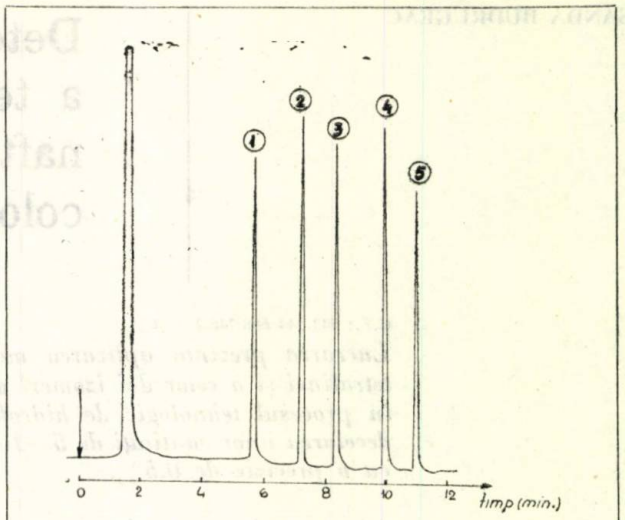


Fig. 2. Cromatograma probei de naftalină hidrofinată obținută în condițiile de lucru din tabelul 1: *1* — *trans*-decalină; *2* — *cis*-decalină; *3* — *n*-undecan; *4* — tetralină; *5* — naftalina.

Precizia metodei s-a apreciat prin deviația-standard relativă față de valoarea medie a ariilor (σ) și este de 0,5%.

Tabelul 3

VALORILE MEDII ALE FACTORILOR DE RĂSPUNS ȘI LIMITELE DE DETECȚIE PENTRU COMPUȘII STUDIAȚI

Denumirea compusului	$\overline{F}$	*L.D.*, ng/µl
trans-decalină	1,02	3—5
cis-decalină	1,03	5
Tetralină	1,05	10

Obs.: *F* este factorul de răspuns al detectorului pentru compușii studiați în raport cu standarul intern *n*-undecan; *LD*—limita de detecție pînă la care se poate aplica condiția gaz-cromatografică stabilită.

Imposibilitatea transformării izomerului *cis*-decalină în *trans*-decalină în condițiile de lucru GC aplicate a fost verificată prin injecții repetate dintr-un set de soluții de o anumită concentrație în decalină (decaline), raportul *cis*-decalină/*trans*-decalină menținîndu-se constant, indiferent de concentrația decalinei (decalinelor) în soluțiile testate. Această verificare a dat certitudinea că metoda poate fi aplicată în cazul studiat fără nici un fel de reținere.

Concluzii

Metoda poate fi utilizată nu numai pentru situația prezentată în această lucrare, ci și atunci cînd se urmărește conversia acestor compuși în eventualele procese chimice în care aceștia ar putea fi implicați.

Bibliografie

1. BAKER, R. și SCHUETZ, R. D., J. Am. Chem. Soc., 69, 1947, p. 1 240.
2. *** „The Merck Index, RAHWAY, N. J., ed. a VIII-a, Merck § Co.' Inc., S.U.A.
3. MIKOLAJCZAK, I., Chem. Anal. (Varșovia), 21, 1976, nr. 5, p. 1161.
4. MIKOLAJCZAK, I., Chem. Anal. (Varșovia), 21, 1976, nr. 6, p. 1 347.
5. BUDRUGEAC, S., PURICEL, E., CONSTANTINESCU, T., și PALIBRODA, N., Rev. Chim. (București), 34, nr. 3, 1983, p. 256.

Intrat în redacție: 8.III.1985

LIVIU ONICIU
VASILE A. TOPAN
LIANA MUREŞAN
DAN GHERŢOIU

Coroziunea electrocatalizatorilor în pilele de combustie cu hidrazină

C.Z.: 620.193:621.352.6

Oxidarea anodică a hidrazinei se poate realiza pe metale platinice, analog altor combustibili, dar, datorită activităţii sale ridicate, se poate realiza cu succes şi pe electrocatalizatori nenobili. Deşi avantajoşi sub aspectul preţului de cost, utilizarea acestor catalizatori este limitată de timpul de dezactivare, relativ scurt. Această lucrare prezintă un mecanism de pierdere a activităţii electrocatalizatorilor pe bază de nichel, cobalt şi compuşi interstiţiali covalenţi ai acestor metale, utilizaţi în pile de combustie cu hidrazină.

The anodic oxidation of hydrazine can be carried out on noble metals, like the oxidation of other fuels, but due to the great activity of hydrazine, the oxidation can also be accomplished on non-noble catalysts. In spite of the advantageous price of such catalysts, their use is limited by their short disactivation time. The purpose of this paper is to present a mechanism for the disactivation of the electrocatalysts based on nickel, cobalt and their interstitial covalent compounds, used in hydrazine fuel cells.

Анодное окисление гидразина можно осуществлять на платиновых металлах, аналогично другим топливам, но благодаря своей повышенной активности может быть успешно осуществлено и на неблагородных электрокатализаторах. Хотя и выгодно с точки зрения себестоймости, применение этих катализаторов ограничено сравнительно коротким временем дезактивации. Цель этой работы — выяснить механизм потери активности электрокатализаторов на основе никеля, кобальта и ковалентных соединений проникновения этих металлов, применяемых в топливных элементах с гидразином.

Actuala conjunctură energetică mondială a stimulat cercetările îndreptate în direcţia elaborării de noi surse de energie, între care pilele de combustie ocupă un loc important. În prezent, accesibilitatea acestor surse pentru consumatorul obişnuit este limitată de costul lor relativ ridicat, datorat, în primul rînd, necesităţii de a încorpora metale platinice în electrozi.

Utilizarea unor electrocatalizatori mai ieftini este posibilă în pilele alimentate cu combustibili avînd activitate electrochimică mare, cum sînt hidrogenul, hidrazina ş.a. Astfel, pentru oxidarea anodică a hidrazinei se utilizează cu succes catalizatori nenobili, cum sînt nichelul în diverse forme, cobaltul, dar mai ales compuşii interstiţiali covalenţi ai acestora şi ai altor metale tranziţionale (boruri, fosfuri, siliciuri, azoturi) [1—7]. Deşi acceptabili din punct de vedere economic, aceşti catalizatori prezintă o anduranţă slabă, fapt menţionat în literatură [8] şi confirmat de rezultatele experimentale; dezactivarea se datorează coroziunii.

În timpul funcţionării unei pile de combustie hidrazină—apă oxigenată cu anozi pe bază de cobalt, nichel şi boruri ale acestora, în condiţii de polarizare accentuată, autorii au constatat colorarea în albastru intens a electrolitului (KOH 6N) şi apariţia unui depozit gros şi afînat de aceeaşi culoare pe întreaga suprafaţă a anodului.

Analiza spectrofotometrică a unor probe de anolit a evidenţiat prezenţa unor complecşi tetracoordinaţi ai nichelului şi cobaltului cu hidrazină şi apă ca liganzi.

Analiza termogravimetrică a indicat formula generală:

$$M^{II}[(N_2H_4)_x(H_2O)_y](OH)_2,$$

unde M^{II} este metalul bivalent (Co, Ni),

iar

$$x + y = 4.$$

Măsurători spectrofotometrice au demonstrat că, în funcţie de concentraţie şi *p*H, hidrazina şi apa se pot substitui reciproc în prima sferă de coordinare a metalului (fig. 1).

Avînd în vedere cele menţionate în lucrarea de faţă s-a încercat găsirea condiţiilor în care coroziunea catalizatorului este micşorată.

Fie: $\mathrm{Red}_1 \longrightarrow Ox_1 + z_1 e^-$ (1)

şi: $Ox_2 + z_2 e^- \longrightarrow \mathrm{Red}_2$ (2)

Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca, Chim. VASILE A. TOPAN, chim. LIANA MUREŞAN şi fiz. DAN GHERŢOIU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti. Colectiv Cluj-Napoca.

reacţiile de oxidare şi, respectiv, de reducere de la cei 2 electrozi. Paralel, se desfăşoară şi procesul de oxidare (coroziune) a catalizatorului anodic, conform ecuaţiei:

$$Red_3 \longrightarrow Ox_3 + z_3 e^- \qquad (3)$$

Curenţii parţiali, aferenţi celor 3 procese simultane, sînt descrişi de ecuaţia:

$$I_k = S_k i_k = S_k i_k^{00} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{a.k} \cdot z_k F}{RT} \left(\varepsilon_m - \varepsilon_k \right) \right] - \right.$$

$$\left. - \exp\left[\frac{-\alpha_{c.k} \cdot z_k F}{RT} \left(\varepsilon_m - \varepsilon_k \right) \right] \right\} \qquad (4)$$

unde:

$k \in \{1, 2, 3\}$;

S_k este suprafaţa, m^2, etalată de catalizatorii corespunzători reacţiilor (1), (2) şi, respectiv, (3);

i_k^{00} — densitatea — a curentului de schimb standard A/m^2;

$\alpha_{a,k}$ — coeficienţii de transfer ai reacţiilor (1), (2) şi (3), în sens anodic;

$\alpha_{c,k}$ — coeficienţii de transfer ai reacţiilor (1), (2), şi (3), în sens catodic;

z_k — numărul electronilor implicaţi în reacţiile (1), (2) şi (3);

ε_k — potenţialul de echilibru al reacţiilor (1), (2) şi (3), V/EHN;

ε_m — potenţialul mixt (de scurtcircuit) al pilei, V/EHN;

R, F şi T au semnificaţiile cunoscute.

Condiţia de echilibru este ca suma algebrică a celor trei curenţi parţiali să fie nulă:

$$\sum_k I_k = 0 \qquad (5)$$

Absenţa coroziunii este condiţionată de:

$$I_3 = 0 \qquad (6)$$

şi în acest caz,

$$I_1 = -I_2 \qquad (7)$$

se consideră pentru reacţia (1) supratensiunea anodică $\eta_{a,1}$, mult mai mare decît supratensiunea catodică $\eta_{c,1}$ şi pentru reacţia (2):

$$\eta_{c.2} >> \eta_{a.2} .$$

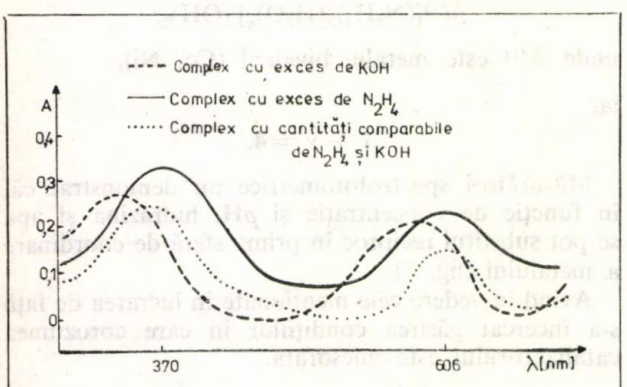


Fig. 1. Curbele spectrofotometrice ale unor probe de anolit.

Scriind relaţia (4) pentru $k = 1$ şi 2, ţinînd cont de egalitatea (7) şi explicitînd potenţialul mixt, se obţine:

$$\varepsilon_m = \frac{\alpha_{a.1} \cdot z_1 \cdot \varepsilon_1 - \alpha_{c.2} \cdot z_2 \varepsilon_2}{\alpha_{a.1} \cdot z_1 - \alpha_{c.2} \cdot z_2} +$$

$$+ \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{\alpha_{a.1} \cdot z_1 - \alpha_{c.2} \cdot z_2} \ln \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{i_2^{00}}{i_1^{00}} \qquad (8)$$

Pe de altă parte, absenţa coroziunii mai este condiţionată şi de inegalitatea:

$$\varepsilon_m \leqslant \varepsilon_3 \qquad (9)$$

sau, după explicitarea potenţialului ε_3:

$$\varepsilon_m \leqslant \varepsilon_3^0 + \frac{RT}{z_3 F} \ln \frac{a_{O_{x_3}}}{a_{Red_3}} : \qquad (10)$$

unde:

ε_3^0 este potenţialul — standard al ecuaţiei (3), V/EHN;

$a_{O_{x_3}}$ — activitatea speciilor $a_{O_{x_3}}$ (mol/l);

a_{Red_3} — activitatea speciilor Red_3, egală cu unitatea.

Aşa cum s-a arătat, interacţiunea dintre nichelul şi cobaltul conţinute în electrocatalizatori şi combustibilul utilizat (hidrazina) se soldează cu formarea unor complecşi. Prin analogie cu datele existente în literatură cu privire la stabilitatea complecşilor nichelului şi cobaltului cu liganzi similari (amoniacul, etilendiamina) pentru care constantele de stabilitate sînt de 10^{10} şi, respectiv, 10^{100} şi, extrapolînd, se pot presupune pentru complecşii acestor metale cu hidrazina constante de stabilitate suficient de mari pentru ca $a_{O_{x_3}}$ să se anuleze.

În aceste condiţii:

$$\ln a_{O_{x_3}} = -\infty \qquad (11)$$

şi:

$$\varepsilon_m \leqslant -\infty \qquad (12)$$

irealizabile în practică.

Deci fenomenul nedorit de coroziune, care explică dezactivarea catalizatorilor ce conţin metale tranziţionale ale blocului *d*, este inevitabil în prezenţa hidrazinei. El se datorează interacţiunii dintre metalul polarizat şi dubletele electronice neparticipante ale moleculelor de hidrazină.

În concluzie, efectul inhibitor al hidrazinei nu este compatibil cu starea polarizată a metalului la potenţiale $\varepsilon_m \geqslant -0{,}8$ V/EHN [10], aşa cum se întîmplă în pila de combustie hidrazină — apă oxigenată (O_2/aer).

Bibliografie

1. STIEGELMANN, F. E., Brevet S.U.A. nr. 3451852, 1969 (CA 71, 56 086 R, 1969).
2. JINDRA, J., SVATA, M. şi MRHA, J. Power Source, 2, 1968, p.505.
3. WIESENER, W., Electrochim. Acta, nr. 15, 1970, p. 1065.
4. WIESENER, W., Journées Int. Étude Piles Combust. 3, 1969, p. 215.
5. MEIBUHR, S. G., Brevet S.U.A. nr. 3859181, 1975.
6. SOFRONKOV, A. şi colab., Zh. Prikl. Khim., 1976, 49, nr. 1, p. 220.
7. SOFRONKOV, A. N. şi SKRYLEV, L. D., Deposited Doc., VINIT, 1977, p. 1351.
8. WARSAWSKI, B. şi VERGER, B., Marine Tech. Soc. J., 5, nr. 1, 1971, p. 28.
9. SILLÉN, G. şi MARTEL, A., „Stability Constants of Metal—Ion Complexes, London, 1964, p. 27 şi 120.
10. POURBAIX, M., „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, London Brussels, 1966, p. 334.

Intrat în redacţie: 22. III. 1934

MARIA APOSTOLESCU
ŞTEFAN IVĂŞCAN
ELENA PANŢÎRU
LUMINIŢA RADU
DAN MUNTEANU

Cercetări de coroziune în sistemul Cu-Fe-soluţie de bromură de litiu. I

C.Z.: 620.193:546.56:546.72

Se cercetează prin metodele gravimetrică şi spectrofotometrică comportarea la coroziune a oţelului OL-38, a cuprului şi a sistemului Fe/Cu în soluţie de bromură de litiu de concentraţie 52% şi la temperatura de 130—140°C. Sistemele testate sînt mai stabile doar în intervalul de pH cuprins între 7,5—8,5.

The paper investigates the behaviour to corrosion of the OL-38 steel, of copper and of the system Fe/Cu in solution of lithium bromide with a concentration of 52% and at the temperature of 130—140°C by the gravimetric and spectrophotometric methods. The results show that the tested systems are stable only in the pH domain 7.5—8.5.

Было изучено гравиметрическим и спектрофотометрическим методами поведение при коррозии стали OL-38, меди и системы Fe/Cu в растворе бромистого лития концентрации 52% и при температуре 130—140°C. На основе полученных результатов вытекает, что испытанные системы более стабильны только в интервале pH, лежащем между 7,5 и 8,5.

La construcţia unor utilaje necesare sistemelor termoenergetice se utilizează frecvent, atît metalele feroase, respectiv, oţelurile nealiate, cît şi metalele neferoase, îndeosebi cuprul şi aliajele sale. Astfel, la construcţia pompelor de căldură ce recuperează căldura pentru a încălzi ape menajere, se foloseşte oţelul OL-38, iar ca material de construcţie pentru ţevi, cuprul sau cuprul aliat cu nichel. Agentul termic folosit în acest sistem şi în acest scop este soluţia de bromură de litiu de concentraţie 52%, care realizează schimbul de căldură în condiţiile $pH = 9$ temperatură cuprinsă între 120 şi 180°C.

Deoarece la exploatarea acestui utilaj au apărut, în timp, unele deteriorări determinate de fenomenele de coroziune, cunoaşterea comportării chimice a fierului, a cuprului şi a sistemului Cu/Fe în soluţia de LiBr şi stabilirea pe această bază a unor măsuri de prevenire a coroziunii apare ca o necesitate imediată.

În condiţiile menţionate, cele două metale, diferite din punct de vedere electrochimic, fierul cu potenţialul standard de electrod $\varepsilon = -0{,}44$ V/ESH şi cuprul cu potenţialul standard de electrod $\varepsilon = +0{,}33$ V/ESH, pot forma, venind în contact cu soluţia de LiBr, o pilă galvanică (de coroziune) în care este posibilă schimbarea polarităţii celor două metale. Astfel, cuprul poate funcţiona ca anod, caz în care se dizolvă, trecînd în soluţie sub formă de Cu^{+2}: $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$, în timp ce pe fier, care reprezintă catodul, are loc reacţia catodică de reducere a oxigenului dizolvat în soluţia de LiBr: $H_2O + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$.

Este posibilă, însă, şi reacţia anodică de oxidare a fierului: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$, în timp ce pe suprafaţa cuprului, catodul pilei, are loc aceeaşi reacţie de reducere a oxigenului.

Dizolvarea, fie a cuprului fie a fierului, respectiv, polaritatea lor este determinată de condiţiile concrete de existenţă a sistemului, ca *p*H-ul fazei lichide, temperatura sau contactul cu atmosfera.

Pentru a cunoaşte comportarea fierului, a cuprului şi a sistemului Fe/Cu în soluţia de bromură de litiu, s-au efectuat cercetări care au urmărit influenţa acestor parametri asupra stabilităţii chimice a celor două metale, precum şi a sistemului Fe/Cu.

Partea experimentală şi interpretarea datelor obţinute

Comportarea singulară a cuprului şi a fierului în soluţia de bromură de litiu, urmărită atît în contact cu atmosfera — sistem deschis — cît şi în absenţa acesteia — sistem închis — arată că ambele metale se corodează, dar cu viteze diferite, cuprul oxidîndu-se mai intens comparativ cu fierul. Condiţiile de testare au fost: temperatura de 130—140°C, *p*H-ul iniţial al soluţiei de LiBr egal cu 9, iar timpul total de testare de 360 h.

Astfel, în cazul sistemului Fe/soluţie LiBr se constată formarea în timp a unui strat de rugină, cantitativ mai mare în sistemul deschis, în timp ce

Dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, ing. LUMINIŢA RADU şi ing. DAN MUNTEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ELENA PANŢÎRU, Combinatul de Fibre Sintetice — Iaşi.

Tabelul 1

VARIAȚIA *p*H-ULUI ȘI A INDICELUI GRAVIMETRIC DE COROZIUNE CU TIMPUL ÎN SISTEMUL Fe/Cu/SOLUȚIE LiBr

Condiții de testare	Timp, h								
	0	90		180		270		360	
	*p*H	*p*H	K_g	*p*H	K_g	*p*H	K_g	*p*H	K_g
Sistem închis	9,0	8,8	0,068	8,3	0,047	8,0	0,048	7,8	0,0404
Sistem deschis	9,0	8,3	0,093	7,6	0,192	7,0	0,153	6,5	0,1364

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE Cu^{+2} ȘI FIER TOTAL

Condiții de testare	Fază lichidă, g/l		Fază solidă, %	
	Cu^{+2}	$(Fe^{+2} + Fe^{+3})$	Cu^{+2}	fier total
Sistem închis	$1{,}428 \cdot 10^{-2}$	$2{,}52 \cdot 10^{-3}$	26,72	11,06
Sistem deschis	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$	30,82	14,11

*p*H-ul fazei lichide rămîne aproximativ constant, sau scade cu circa 0,5 unități, în cazul sistemului închis.

Urmărind evoluția sistemului Cu/soluție LiBr în contact cu atmosfera și în absența acesteia, s-a observat o coroziune destul de rapidă a cuprului, chiar numai după un timp de 90 h, cînd s-a observat colorarea soluției de LiBr în albastru, culoare specifică ionului Cu^{+2}, cît și formarea unui precipitat aderent de culoare albastru-verde spre negru. În urma analizelor efectuate asupra fazei solide, rezultată după cele 360 h de testare, s-a stabilit că este formată dintr-un amestec de $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ și $Li[CuBr_3]$ în proporție de 2:5, în deplin acord cu datele din literatură [1—4]. În același timp, s-a constatat o scădere a *p*H-ului fazei lichide cu aproximativ 0,8 unități.

În cazul sistemului închis Cu/soluție LiBr, se constată, de asemenea, un proces de coroziune, dar care decurge cu o viteză mult mai mică, în timp ce *p*H-ul fazei lichide se modifică nesemnificativ.

Pentru sistemul Fe/Cu/soluție LiBr, datele experimentale obținute în aceleași condiții de lucru și prezentate în tabelul 1 arată o modificare în timp a *p*H-ului și a indicelui gravimetric de coroziune (K_g), exprimat în $g/m^2 \cdot h$.

Modificările de *p*H survenite în timp în sistemul închis și în cel deschis ar putea apare ca urmare a desfășurării simultane a mai multor reacții, și anume: hidroliza LiBr, dizolvarea cuprului, dizolvarea fierului, formarea unor combinații în faza lichidă precum și dizolvarea O_2 și CO_2 din atmosferă.

Scăderea *p*H-ului în sistemul deschis cu 2,5 unități, față de numai 1,2 unități în sistemul închis, arată influența deosebit de mare a contactului soluției de bromură de litiu cu atmosfera. Aceeași influență se poate constata și urmărind variația în timp a indicelui gravimetric de coroziune.

La sfîrșitul perioadei de testare, atît faza lichidă, cît și cea solidă (precipitatele formate) au fost analizate în privința conținutului de Cu^{+2} și fier total (Fe^{+2} și Fe^{+3}). Datele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Analizele efectuate prin metode spectrofotometrice și gravimetrice au condus la rezultate similare.

Concluzii

S-a studiat comportarea oțelului, a cuprului și a sistemului Fe/Cu — soluție de LiBr de 52%, în prezența și absența aerului, la temperatura de 130—140°C, timp de 360 h, urmărindu-se variația *p*H-ului și a indicelui gravimetric de coroziune. Din studiu s-au constatat următoarele:

1. Ambele metale, precum și sistemul Fe—Cu au o stabilitate chimică mai ridicată într-un interval îngust de *p*H, cuprins între 7,5 și 8,5.

2. Se constată o creștere a vitezei de coroziune în sistemele deschise de pînă la 100 de ori, comparativ cu viteza de coroziune în sistemele închise.

3. În afara acestui domeniu de *p*H, atît fierul, cît și cuprul se corodează cu viteze ce depind de valoarea *p*H-ului fazei lichide.

Bibliografie

1. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică", II, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 185.
2. RIPAN, R. și CETEANU, I., „Chimia metalelor", II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969, p. 467 și 659.
3. SPACU, G., GHEORGHIU, C., STAN, M. și BREZEANU, M., „Tratat de chimie anorganică", III, Ed. Tehnică, București, 1978, p. 324 și 1114.
4. DĂNILĂ, P. și DĂNILĂ, M., „Cuprul", Ed. Tehnică, București, 1982, p. 270.

Intrat în redacție: 4.I.1985

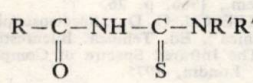
scurte comunicări

ILEANA CHIRIȚĂ, ALEXANDRU MISSIR ȘI ALEXANDRU CHIRIȚĂ

Tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic

Lucrările anterioare ale autorilor au scos în evidență importanța grupării tioureidice și a structurii sulfonamidice pentru acțiunea terapeutică [1—3]. Prin sintetizarea unor noi N-aciltioureide-N'-mono- și dialchil-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic, autorii au reunit în aceeași moleculă aceste două componente active.

Rezultatele încurajatoare obținute în urma testărilor farmacologice preliminare efectuate asupra compușilor anterior sintetizați [4, 5] au permis autorilor să extindă domeniul de cercetare și în sfera derivaților N'-monoarilați. Folosind metoda de sinteză descrisă de Durant [6], modificată și adaptată la condițiile de lucru ale autorilor, au fost sintetizate 12 noi tioureide ale acidului menționat, cu formula generală:



în care:

R = $H_5C_6-SO_2NH-C_6H_4-(p)$

R' = H

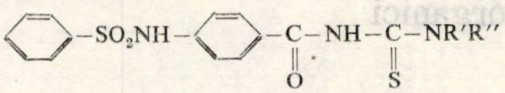
R'' = aril

Partea experimentală

p-(Fenilsulfonamido)-benzoiltioureidele N'-aril-substituite au fost sintetizate prin următoarea tehnică generală de lucru: unei soluții obținute prin dizolvarea, la temperatura camerei, a 0,01 moli clorură a acidului în 25 ml acetonă anhidră, se adaugă 0,01 moli tiocianat de amoniu, și amestecul de reacție se fierbe la reflux timp de 30 min. Produsul rezultat, *p*-(fenilsulfonamido)-benzoilizotiocianatul, nu a fost izolat din mediul de reacție și a fost tratat în continuare cu 0,01 moli din aminele aromatice primare corespunzătoare; după un timp de refluxare de încă 30 min, amestecul de reacție se toarnă în apă rece și se lasă 24 h la temperatura camerei. După esorare, produsul se recristalizează din solventul potrivit, obținîndu-se astfel compuși cristalini de culoare albă, slab-gălbuie sau galbenă, puri, cu randamente cuprinse între 41 și 57% (tabelul 1). Toți compușii sînt insolubili la rece în apă, ușor solubili la rece în acetonă, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și la cald în primii patru termeni ai clasei alcoolilor, cu catene normale sau ramificate, în polioli, ca, de exemplu: etilenglicol, propilenglicol.

Tabelul 1

TIOUREIDE ALE ACIDULUI *p*-(FENILSULFONAMIDO)-BENZOIC



Nr. compus	R'	R''	Rdt, %	p. t., °C	Solvent de cristalizare
I	H	$-C_6H_5$	51	160	etanol
II	H	$-C_6H_4(CH_3)$ (o)	53	183	*i*-propanol
III	H	$-C_6H_4(CH_3)$ (m)	57	180	*n*-propanol
IV	H	$-C_6H_4(CH_3)$ (p)	46	186	*n*-butanol
V	H	$-C_6H_3(CH_3)_2$ (2,4)	57	171	*i*-propanol
VI	H	$-C_6H_3(CH_3)_2$(2,6)	41	124	*i*-propanol
VII	H	$-C_6H_4(OCH_3)$ (o)	43	202	*n*-propanol
VIII	H	$-C_6H_4(OCH_3)$ (m)	52	168	etanol
IX	H	$-C_6H_4(OCH_3)$ (p)	41	185	*i*-propanol
X	H	$-C_6H_4(OC_2H_5)$ (o)	54	206	*n*-butanol
XI	H	$-C_6H_4(OC_2H_5)$ (m)	46	176	*n*-butanol
XII	H	$-C_6H_4(OC_2H_5)$ (p)	55	174	*i*-propanol

Materiile prime necesare sintezei noilor tioureide, respectiv acidul *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic și clorura sa, au fost obținute conform tehnicii de lucru menționate anterior [2].

Pentru dovedirea structurii noilor compuși sintetizați s-au efectuat:

a. Determinările cantitative ale elementelor constitutive, ale căror rezultate, menționate în tabelul 2, se încadrează în limitele erorilor experimentale admise.

b. Analiza spectrală în IR, efectuată prin tehnica pastilării în bromură de potasiu, la un spectrofotometru tip UR 10.

Dr. farm. ILEANA CHIRIȚĂ și dr. farm. ALEXANDRU MISSIR, Facultatea de Farmacie — București.
Dr. farm. ALEXANDRU CHIRIȚĂ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București.

Tabelul 2

Nr. compus	Formula brută	Analiza cantitativă, c/g			
		C, %	H, %	N, %	S, %
I	$C_{20}H_{19}S_2O_3N_3$	58,37/58,15	4,16/4,35	10,21/10,40	15,58/15,80
II	$C_{21}H_{19}S_2O_3N_3$	59,27/59,50	4,59/4,73	9,88/9,59	15,07/15,32
III	$C_{21}H_{19}S_2O_3N_3$	59,27/59,60	4,50/4,35	9,88/9,65	15,07/14,85
IV	$C_{21}H_{19}S_2O_3N_3$	59,27/59,52	4,50/4,18	9,88/9,53	15,07/14,88
V	$C_{22}H_{21}S_2O_3N_3$	60,11/59,95	4,81/4,72	9,33/9,66	14,59/14,68
VI	$C_{22}H_{21}S_2O_3N_3$	60,11/60,32	4,81/4,68	9,33/9,08	14,59/14,26
VII	$C_{21}H_{19}S_2O_4N_3$	57,12/57,36	4,33/4,42	9,52/9,24	14,52/14,36
VIII	$C_{21}H_{19}S_2O_4N_3$	57,12/57,32	4,33/4,56	9,52/9,22	14,52/14,28
IX	$C_{21}H_{19}S_2O_4N_3$	57,12/56,95	4,33/4,51	9,52/9,38	14,52/14,38
X	$C_{22}H_{21}S_2O_4N_3$	58,00/58,19	4,64/4,52	9,23/9,07	14,07/13,85
XI	$C_{22}H_{21}S_2O_4N_3$	58,00/58,25	4,64/4,78	9,23/9,05	14,07/14,28
XII	$C_{22}H_{21}S_2O_4N_3$	58,00/58,26	4,64/4,52	9,23/8,97	14,07/13,95

Au fost puse în evidenţă benzile corespunzătoare elementelor de structură caracteristice, conform datelor din literatură [7, 8], după cum urmează: 3 200 cm^{-1} (vibraţie NH amidă secundară) 2 960 şi 2 880 cm^{-1} (vibraţie legătură CH nucleu aromatic), 1 650 cm^{-1} (vibraţie grupare C=O amidă secundară), 1 540 cm^{-1} (vibraţie legătură C=C nucleu aromatic), 1 350 şi 1 170 cm^{-1} (vibraţie grupare $-SO_2-$), 1 260, 1 050 şi 1 030 cm^{-1} (vibraţia legăturii C—H nucleu aromatic *p*-disubstituit, suprapusă peste vibraţia nucleului monosubstituit), 770 cm^{-1} (vibraţie legătură C=S tioamidă), 765, 730 şi 695 cm^{-1} (vibraţie nucleu aromatic monosubstituit).

Bibliografie

1. MISSIR, A., ZOTA, V., SOARE, J., CHIRIŢĂ, I., PETREA, I. şi STAN, A., Farmacia, **30** nr. 4, 1982, p. 225.
2. CHIRIŢĂ, A., CHIRIŢĂ, I. şi MISSIR, A. Rev. Chim., (Bucureşti), **32**, nr. 11, 1981, p. 1 121.
3. MISSIR, A., ZOTA, V., SOARE, J. şi CHIRIŢĂ, I., Farmacia, **32** nr. 1, 1984, p. 53.
4. CRISTEA, E., MIHELE, D., CHIRIŢĂ, I., MISSIR, A. şi CHIRIŢĂ, A., Farmacia, **31** nr. 3, 1983, p. 171.
5. CRISTEA, E., MIHELE, D., TĂMĂŞDAN, S., SOARE, J., MISSIR, A., CHIRIŢĂ, I., MIHĂESCU, O. şi PALADOIU, M. Farmacia, **31**, nr. 4, 1983, p. 221.
6. DURANT, S. J., SMITH, G. M., SPICKETT, R. G. W. şi WRIGHT, S.H.B., J. Med. Chem., 1966, p. 26.
7. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. D., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
8. BELLAMY, L. J. „The Infrared Spectra of Complex Molecules", Ed. Chapman and Hall, Londra, 1975.

Intrat în redacţie: 15.III.1985

MIGUEL PARAIRA ŞI M. CALVET

Hexatiocianoferatul (III) de fier (III) [tiocianatul de fier (III)] şi polaritatea compuşilor organici

În timp ce metodele pentru identificarea carbonului, azotului, sulfului şi halogenilor erau cunoscute de multă vreme, pînă în anul 1940 în analiza elementară organică nu se dispunea de procedee simple pentru identificarea oxigenului în compuşi organici. Printre metodele, nu foarte comode, de recunoaştere a oxigenului, menţionate în literatură pînă la acea dată, este metoda Bouven, Bourland şi Degering [1], bazată pe formarea dioxidului de carbon la încălzirea compuşilor oxigenaţi cu carbon. Metodele lui Picard [2] şi Clarke [3] sînt bazate pe o diferenţă de culoare a iodului în hidrocarburi, dacă de faţă se găsesc compuşi oxigenaţi, iar metoda lui Unterzaucher constă în trecerea substanţei la curent de azot peste carbon pur, la 1100—1500°C, şi identificarea oxidului de carbon format cu pentaoxid de iod.

Reactivul format de ionii de fier (III) şi tiocianat a fost amplu utilizat în analiza chimică calitativă şi cantitativă a celor două specii ionice. Există diverse teorii asupra naturii speciilor care determină apariţia culorii roşii caracteristice, speciile $Fe(SCN)^{2+}$ şi $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ fiind considerate răspunzătoare pentru apariţia ei. Determinarea ebulioscopică a masei moleculare în dizolvanţi organici confirmă formarea autocomplexului $Fe[Fe(SCN)_6]$, adică hexatiocianoferatul (III) de fier (III).

În 1940, Davidson [4] propune un test foarte simplu, pentru identificarea oxigenului în compuşi organici, bazat pe solubilitatea produsului [numit tiocianat de fier (III)] în dizolvanţi oxigenaţi şi completa sa insolubilitate în hidrocarburi şi derivaţi halogenaţi. Această probă, denumită de Davidson „testul ferox", prezintă numeroase excepţii, deoarece tiocianatul de fier este solubil în numeroşi compuşi azotaţi şi sulfuraţi şi dă rezultate negative cu unii compuşi oxigenaţi. După Schlesinger şi van Valkenburgh [5], chiar benzenul dă o probă pozitivă, fapt care a fost confirmat şi de autorii acestui studiu. Testul a fost ulterior ameliorat de către Feigl.

În 1967, Bascarons şi Paraira [6] propun complexul tetraciocianocobaltatul (II) de potasiu drept reactiv pentru oxigen în compuşii organici, test care are mai puţine excepţii decît testul ferox, dar care prezintă o sensibilitate mai redusă decît testul Davidson.

Scopul acestei lucrări este de a arăta importanţa probei ferox datorită sensibilităţii sale fără a ţine seama de limitările pe care le prezintă, deoarece autorii consideră că testul nu distinge între compuşii oxigenaţi şi neoxigenaţi, ci, mai degrabă, clasifică, într-un oarecare mod, substanţele potrivit cu polaritatea lor. Altfel spus, metoda este mai utilă pentru a distinge substanţele polare de substanţe nepolare, decît pentru diferenţierea substanţelor oxigenate de cele neoxigenate. Ţinînd seama de cele arătate, în această lucrare autorii îşi propun:

a) stabilirea unei noi metode de sinteză a tiocianatului de fier (III) prin triturarea reactanţilor în fază solidă;

b) un studiu mai exhaustiv al solubilităţii produsului;

c) o tehnică nouă pentru încercarea substanţelor solide;

d) adaptarea metodei pentru detectarea impurităţilor polare în dizolvanţii nepolari, făcînd uz de sensibilitatea înaltă a reacţiei.

MIGUEL PARAIRA şi M. CALVET, Universitatea din Catalania. Scoala Tehnică Superioară de Ingineri de Telecomunicaţii — Barcelona, Spania.

Partea experimentală

1. *Materiale şi produse utilizate*

S-au folosit: clorură ferică, tiocianat de potasiu, alcool etilic, eter etilic, precum şi produşii şi dizolvanţii cei mai diverşi menţionaţi în tabele.

2. *Sinteza tiocianatului de fier (III)*

Într-un mojar se mojarează intim clorura ferică şi tiocianatul de potasiu, în raport molar 1:3 necesar obţinerii hexatiocianoferatului (III) de fier (III). Se observă apariţia imediată a coloraţii roşii intense, caracteristică produsului. Se extrage cu etanol sau eter etilic şi apoi se evaporă dizolvantul în nişe, folosind un bec infraroşu. Se obţine un reziduu cristalin, de un roşu-închis cu nuanţe negre.

3. *Încercarea solubilităţii*

a. *Probe lichide*

Cu ajutorul unei pipete se iau 1 sau 2 ml din probă şi se adaugă un vîrf de spatulă din complex. Se consideră proba pozitivă dacă are loc dizolvarea cu înroşirea lichidului.

b. *Probe solide*

Se prepară o soluţie saturată a probei într-un dizolvant nepolar (1 ml), cum ar fi tetraclorura de carbon sau eterul de petrol, după care se efectuează încercarea aşa cum s-a arătat. Dacă solutul este suficient de polar, va apărea coloraţia roşie caracteristică.

Tabelul 1

SOLUBILITATEA COMPLEXULUI

Reacţie pozitivă (solubil)		Reacţie negativă (insolubil)
Metanol		Toluen
Etanol	Metacrilat de metil	Hexan
Propanol-1		Heptan
Propanol-2	Acetat de etil	Etilbenzen
Butanol-1	Benzaldehidă	Ciclohexan
Butanol-2	Benzoat de etil	Ciclohexenă
Pentanol-1	Eter etilic	*p*-Xilen
Alcool hexilic	Eter izopropilic	Stiren
Alcool octilic	Cloroform	Cloretan
Ciclohexanol	Piperidină	Anilină
Etilenglicol	Pirolidină	Etilendiamină
Dietilenglicol	Butilamină	Bromoform
Butilglicol	Izopropilamină	1,2-Dibrometan
Metiletilenglicol	Benzofenonă	Pentan
Acid acetic	Benzen	Antracen
Acid formic	Acetofenonă	Clorură de *terţ*-amil
Acid propionic	Anhidridă benzoică	Difenileter
Acid benzoic	Trietilenglicol	Clorură de benzil
Acetonă	Hexilenglicol	1,2-Dicloretan
Metiletilacetonă		*p*-Diclorbenzen

Tabelul 2

SENSIBILITATEA REACŢIEI

Solut	Solvent, %	
	benzen	tetraclorură de carbon
Etanol	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
Propanol-1	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$
Acetonă	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-1}$

O variantă a încercării poate fi următoarea:

Se plasează într-o nacelă aproximativ 10 mg din produsul de încercat şi se topeşte acesta cu ajutorul unei microbrichete. În produsul topit se adaugă apoi complexul de fier (III); dacă produsul este polar, în masa topită va apărea o coloraţie roşie. Granulele de complex vor rămîne, însă, nedizolvate în masa topită, dacă produsul nu este polar.

Rezultate

Rezultatele încercărilor de solubilitate sînt prezentate în tabelul 1.

Sensibilitatea încercării

Pentru a cunoaşte sensibilitatea încercării, se prepară probe reprezentative a trei compuşi polari în doi dizolvanţi nepolari. Compuşii polari aleşi au fost următorii: etanolul, acetona şi *n*-propanolul. Drept dizolvanţi nepolari s-au folosit benzenul şi tetraclorura de carbon.

Se prepară amestecuri ale acestora conţinînd substanţa polară în limite de concentraţii cuprinse între 1 şi 0,01%. Sensibilităţile—limită sînt redate în tabelul 2 şi acestea indică procentajul minim de compus polar decelabil în dizolvantul nepolar.

Datele din tabel corespund unei diluări a maximalelor (D) cuprinse între $29:10^{-4}$ (2 900 p.p.m.) şi $29:10^{6}$ (29 p.p.m.), respectiv unui „exponent de diluţie" ($p\mathrm{D} = -10\,g\,D$) cuprins între 4,53 şi 2,53. Probele încercate trebuie comparate cu probe oarbe (dizolvant + complex), deoarece benzenul, atît după rezultatele lui Schlesinger şi van Valkenburgh [5], cît şi după rezultatele obţinute de autori, dă reacţie pozitivă.

Concluzii

Conform celor expuse se pot trage următoarele concluzii:

a. În lucrare se propune o tehnică rapidă pentru obţinerea autocomplexului hexatiocianoferatul (III) de fier (III), prin mojararea reactanţilor în fază solidă, urmată de extracţia acestuia.

b. Complexul astfel preparat nu distinge propriu-zis între dizolvanţii oxigenaţi şi neoxigenaţi; el este mai degrabă solubilizat într-o măsură mai mare sau mai mică de polaritatea dizolvanţilor, după cum rezultă din faptul că dă reacţie pozitivă cu un mare număr de amine.

c. Solubilitatea în benzen nu este observată constant; aceasta se datoreşte, probabil, prezenţei impurităţilor polare într-o concentraţie suficientă pentru a face proba pozitivă.

d. Încercarea prezintă o sensibilitate înaltă, foarte potrivită pentru detectarea impurităţilor polare în dizolvanţii nepolari, cu valori ale „exponentului de diluţie" care oscilează între $p\mathrm{D} = 2{,}53$ (sensibilitate minimă) şi $p\mathrm{D} = 4{,}53$ (sensibilitatea maximă).

e. Încercarea dă rezultate negative pentru produşi oxigenaţi, ca, de exemplu, difenileterul, probabil datorită faptului că atomul de oxigen este împiedicat steric de prezenţa radicalilor voluminoşi.

f. Datorită metodelor de obţinere a unor halogenuri pornind de la compuşi polari, ca, de exemplu, conform reacţiei generale:

$$\mathrm{R{-}OH + H}X \longrightarrow \mathrm{R}{-}X + \mathrm{H_2O}$$

halogenurile respective pot prezenta probă pozitivă, datorită urmelor de materie primă pe care aceştia îi mai conţin.

g. Uleiurile minerale (hidrocarburi), impurificate cu uleiuri vegetale (esteri), pot să dea reacţie pozitivă, fapt care permite utilizarea acestei metode pentru decelarea uleiurilor vegetale în cele minerale.

Bibliografie

1. BOWEN, BOURLAND şi DEGERING, J. Chem. Educ. **16**, 1939, p. 295.
2. PICCARD, Helv. Chim. Acta, **5**, 1922, p. 243.
3. CLARKE, Handbook of Organic Analysis, Ed. Arnold & Co., Londra, 1931, p. 13, 72.
4. DAVIDSON, D. Ind. Eng. Chem., **12**, 1940, p. 40.
5. SCHLESSINGER şi van VALKENBURGH, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 1 215.
6. BUSCARONS, F. şi PARAIRA, M. Anal. Chim. Acta, **37**, 1967, p. 490.

Intrat în redacţie: 6.XI.1982

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Probleme actuale în industria prelucrării țițeiului

În anii 1986—1987, majoritatea experților apreciază că industria prelucrării țițeiului va suferi pe plan mondial un proces profund de restructurare. Este binecunoscut faptul că, începînd din anul 1981, peste 100 de rafinării au fost închise în S.U.A., Japonia și țările vest-europene, reducîndu-se în acest mod capacitatea totală de prelucrare a acestora cu circa 4 mil. barili/zi și că, chiar în această situație capacitatea de prelucrare rămasă în funcțiune nu este utilizată integral. La aceasta se mai adaugă în prezent faptul că țările membre OPEC pun în funcțiune în anii 1986—1987 noi capacități de producție pentru prelucrarea țițeiului, în vederea extinderii exportului de produse petroliere prelucrate și a restrîngerii exportului de țiței brut.

Pînă acum, țările membre OPEC și-au dezvoltat producția proprie de țiței (pe care îl exportau neprelucrat) pentru a obține beneficii maxime, iar în ultima perioadă, cînd consumul mondial nu a mai manifestat indicii de creștere prevăzuți de către producători, aceștia, pentru a reuși să-și mențină prețul ridicat de livrare, au început să restrîngă producția. Cu toate aceste măsuri, prețul țițeiului nu a putut fi menținut la nivelul anterior, datorită concurenței făcută pe piața externă de alte țări producătoare de țiței ce nu sînt membre ale OPEC. Astfel, în octombrie 1984, mai întîi Norvegia și imediat după aceea Anglia și Nigeria au oferit țiței la prețuri mai mici decît cele stabilite de OPEC.

În speranța că prin măsurile luate vor menține prețul de 29 $/barili, țările membre OPEC au redus producția proprie de țiței cu 1,5 mil. barili/zi, în 1985.

Măsura luată nu și-a demonstrat eficiența sperată, prețul actual variind între 15 și 20 $/baril, în anumite situații țițeiul putînd fi achiziționat și sub acest preț.

Pe măsură ce veniturile încasate din exportul de țiței cresc, în țările OPEC s-au inițiat ample programe de prelucrare pe plan local a țițeiului, atît pentru acoperirea unor nevoi interne, ca urmare a dezvoltării unei puternice industrii petrochimice proprii, cît și pentru export, pornindu-se de la premisa că prin prelucrarea țițeiului și a exportului de produse prelucrate veniturile vor spori în comparație cu cele realizate din exportul țițeiului brut.

Primele capacități de prelucrare construite în acest scop s-au realizat în Iran, Arabia Saudită, Kuwait și Venezuela, după care au fost inițiate ample proiecte de dezvoltare a unei industrii de prelucrare a țițeiului în Algeria, Libia și Indonezia. Mai mult, unele din țările membre OPEC au cumpărat sau au construit capacități de prelucrare a țițeiului în afara teritoriului lor. Aceste programe nu au fost oficial coordonate de forurile de conducere a organizației OPEC. În urma acestor acțiuni, aparent izolate, s-a ajuns la situația că în anul 1978 țările membre OPEC dispuneau de o capacitate de prelucrare a țițeiului pentru export de circa 2 mil. barili/zi, ceea ce reprezintă circa 4% din capacitatea totală de prelucrare a țițeiului din țările capitaliste care a atins la acea dată 52 mil. barili/zi.

Tot în anul 1978, cei 10 miniștri ai petrolului din organizația țărilor arabe exportatoare de petrol s-au întîlnit în Kuwait și au întocmit un program de dezvoltare de lungă durată pentru creșterea ponderii țițeiului prelucrat la export în locul țițeiului brut. Conform acestui program, cele zece țări arabe exportatoare de petrol urmează să prelucreze în rafinăriile proprii, pînă în anul 2005, 50% din totalul țițeiului extras destinat exportului.

În măsura în care acest program se va realiza integral, restructurările ce vor apare în industria de prelucrare a țițeiului din țările industrializate importatoare vor fi substanțiale. Oricum, este cert că la sfîrșitul anului 1987 țările membre OPEC vor dispune de o capacitate de prelucrare a țițeiului disponibil pentru export de nu mai puțin de 3,4 mil. barili/zi, aceste țări intrînd în comerțul mondial de produse petroliere cu produse prelucrate la costuri foarte mici.

Unii economiști, apreciază că în anii care au mai rămas pînă la sfîrșitul acestui secol, produsele petroliere vor fi în mare măsură înlocuite cu cărbuni, gaze naturale și energie nucleară în utilizările în scopuri energetice așa încît capacitățile pentru prelucrarea țițeiului existente astăzi în lume nu trebuie extinse, situație în care țările OPEC ce vor deveni producătoare de produse petroliere prelucrate vor întîmpina și ele dificultăți în desfacerea produselor.

Trebuie menționat faptul că numai 6 din cele 13 țări membre OPEC și-au dezvoltat capacități mari de prelucrare a țițeiului în vederea exportului. Acestea sînt: Arabia Saudită, Kuwait, Venezuela, Indonezia, Algeria și Libia. La acestea mai trebuie adăugat și Bahraimul, care nu este țară membră OPEC și care va utiliza pentru prelucrare țiței din Arabia Saudită. Situația din Iran și Irak nu permite să se întrevadă dezvoltarea exportului de produse petroliere din aceste țări, în care rafinăriile existente au fost parțial avariate.

În Arabia Saudită, unde încă din anul 1962 s-a înființat Societatea de Stat Petromin, în anul 1987 vor fi în funcțiune 8 rafinării, cu o capacitate totală de prelucrare de 1 995 000 barili/zi. Producția totală de produse petroliere a anului 1987 este estimată la 1,65 mil. barili/zi, din care 614 000 barili/zi vor fi consumați intern, rămînînd un disponibil de produse petroliere pentru export de 1,04 mil. barili/zi. Produsele petroliere pentru export vor proveni de la următoarele rafinării:

— Ras-Tamura, care a fost recent modernizată și care dispune de o capacitate de prelucrare zilnică de 475 000 barili;
— Mobil Petromin de la Jambu de pe malul Mării Roșii, care are o capacitate de prelucrare de 250 000 barili/zi și care permite obținerea produselor albe, cu un randament de 79%;
— Shell-Petromina, amplasată la Jubail pe malul Golfului Arabic și care dispune de o capacitate de prelucrare de 250 000 barili/zi;
— Petrola-Petromin amplasată la Rabigh, pe malul Mării Roșii care, recent extinsă, dispune de o capacitate de prelucrare de 325 000 barili/zi.

În ceea ce privește Kuwaitul, trebuie menționat că de mulți ani această țară a fost cea mai mare producătoare de produse petroliere din zona golfului. Naționalizarea rafinăriilor a avut loc în anul 1975, cînd plafonul de prelucrare a acestora a fost stabilit la 2 mil. barili/zi. În anul 1984, guvernul kuwaitian a înființat compania Kuwait Petroleum Corp. care a inițiat un amplu program de dezvoltare a industriei de prelucrare a țițeiului.

În anul 1984, 50% din exportul de țiței al Kuwaitului a fost sub formă de produse prelucrate, transportate cu nave proprii și comercializate prin centre proprii de desfacere. Față de anul 1983, ponderea produselor petroliere a crescut cu 25%, ceea ce reprezintă un spor important. În Arabia Saudită, numai 10% din exportul de țiței al anului 1983 a fost sub formă de produse prelucrate.

În anul 1983, venitul obținut de Kuwait ca urmare a vînzării de produse petroliere prelucrate în locul țițeiului brut au fost cu 1,3 mrd. $ mai mare, așa încît această țară intenționează ca pe viitor să nu exporte decît produse petroliere prelucrate, cu excepția țițeiului brut pe care urmează să îl exporte la propriile rafinării pe care le deține în străinătate. În anul 1987, Kuwaitul va dispune de o capacitate totală de prelucrare a rafinăriilor de 860 000 barili/zi, asigurate, în principal, de următoarele rafinării:
— mina Abdulah, cu o capacitate zilnică de prelucrare de 200 000 barili;

– mina Ahmadi cu o capacitate zilnică de prelucrare de 190 000 barili;
– o rafinărie în Danemarca, cu o capacitate de prelucrare de 85 000 barili/zi achiziţionată în anul 1983 de la compania Gulf Oil;
– o rafinărie cu o capacitate zilnică de prelucrare de 75 000 barili în Olanda;
– o rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 75 000 barili/zi în Italia, la care deţine 75% din capital.

În anul 1987, producţia totală a acestor rafinării se estimează că va atinge 690 000 barili/zi, din care circa 95 000 barili/zi vor fi destinaţi consumului intern, rămînînd disponibilă pentru export o cantitate de circa 595 000 barili/zi. Kuwaitul dispune în ţările vest-europene de peste 3 000 de staţii de desfacere a produselor petroliere, care asigură desfacerea directă la consumatori a majorităţii producţiei realizate.

În perspectivă, Kuwaitul intenţionează să extindă reţeaua de staţii de desfacere şi în bazinul Oceanului Pacific.

Venezuela, una din ţările membre fondatoare ale OPEC deţine în cadrul acestei organizaţii cea mai mare experienţă, atît în extracţia ţiţeiului, cît şi în prelucrarea acestuia. După naţionalizarea industriei de prelucrare a ţiţeiului, care a avut loc în anul 1975, programul de dezvoltare a acestuia s-a profilat cu precădere pe prelucrarea ţiţeiurilor grele întrucît ponderea zăcămintelor existente deţin acest tip de ţiţei. Ca urmare, extinderile de rafinării s-au făcut şi pe linia creşterii ponderii produselor albe din ţiţeiul prelucrat.

În anul 1987, capacitatea totală de prelucrare a ţiţeiului în Venezuela va atinge 1,4 mil. barili/zi. Producţia rafinăriilor este estimată pentru 1987 la 1,22 mil. barili/zi, din care 420 000 barili/zi pentru consum intern şi circa 800 000 barili/zi pentru export. Exportul de produse petroliere la nivelul anului 1985 a fost de 500 000 barili/zi, reprezentînd circa 35% din totalul exportului de hidrocarburi (ţiţei brut şi produse prelucrate). Jumătate din exportul de produse petroliere ale Venezuelei a fost preluată pînă acum de S.U.A. iar restul, de ţările Americii Centrale şi de cele vest-europene. Algeria, care deţine de asemenea, importante zăcăminte de ţiţei, va dispune în anul 1987 de o capacitate totală de prelucrare de 435 000 barili/zi.

În acelaşi an, se prevede o producţie totală de produse petroliere de 390 000 barili/zi, din care 130 000 barili/zi vor fi destinaţi consumului intern, iar restul de 260 000 barili/zi exportului; nivelul exportului va fi cel atins şi anul 1983. Principalele importatoare de produse petroliere algeriene sînt ţările vest-europene, în care Algeria ocupă locul al doilea după Uniunea Sovietică în ceea ce priveşte exportul de benzină. În curînd, aceste două ţări exportatoare se vor întîlni pe piaţa vest-europeană cu un alt important exportator, şi anume, Arabia Saudită. Libia, care şi-a extins în ultimii ani explorările şi exploatările de ţiţei, dispune de două rafinării: una la Azavia, cu o capacitate de prelucrare de 100 000 barili/zi şi una la Marsa el Brega, cu o capacitate de prelucrare de 10 000 barili/zi. În afara acestora, în 1985 a fost pusă în funcţiune o nouă rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 220 000 barili/zi, la Ras Lanuf.

Ca urmare a acestor dezvoltări, se apreciază că în 1987 Libia va dispune de o capacitate totală de prelucrare de 350 000 barili/zi şi va prelucra circa 315 000 barili/zi. Întrucît consumul intern de produse petroliere al Libiei la nivelul anului 1987 este estimat la 146 000 barili/zi, se consideră că circa 170 000 barili/zi de produse petroliere vor fi disponibile pentru export. Indonezia a iniţiat la începutul anilor '80 un program de dezvoltare şi modernizare a trei din cele şapte rafinării pe care le deţine. Ca urmare a acestei acţiuni, la sfîrşitul anului 1985 rafinăria de la Baliepapan dispunea de o capacitate de prelucrare de 270 000 barili/zi, rafinăria de la Cilacap de 260 000 barili/zi, iar cea de la Dumai, de 180 000 barili/zi. În anul 1987 capacitatea totală de prelucrare a rafinăriilor indoneziene este estimată la 905 000 barili/zi iar producţia la 810 000 barili/zi. Întrucît consumul intern este estimat pentru anul 1987 la 550 000 barili/zi, se apreciază că exportul de produse petroliere va atinge 260 000 barili/zi.

Bahrainul se află într-o situaţie specială, întrucît importă tot ţiţeiul din Arabia Saudită pentru prelucrare în rafinăriile proprii. Capacitatea totală a rafinăriilor din Bahrain este de 250 000 barili/zi, iar producţia de produse prelucrate de 225 000 barili/zi. Întrucît consumul intern se estimează că nu va depăşi în 1987 16 000 barili/zi, rămîn disponibili pentru export circa 209 000 barili/zi.

Din datele prezentate rezultă că ţările menţionate vor dispune în anul 1987 de un volum de produse petroliere destinate exportului de circa 4,3 mil. barili/zi, ceea ce duce la concluzia că în anul 1987 ţările membre OPEC vor dispune de o capacitate de prelucrare a ţiţeiului de circa 12% din capacitatea totală de prelucrare a ţărilor capitaliste, respectiv, de 8,3 mil. barili/zi.

Din această capacitate, 2,2 mil. barili/zi a fost realizată între anii 1983 şi 1987.

Exportul de produse petroliere din noile rafinării ale ţărilor membre OPEC va crea o serie de dificultăţi atît acestora cît şi ţărilor importatoare de ţiţei ce deţin capacităţi de prelucrare proprii. În aceste din urmă ţări, rafinăriile mici cu capacităţi de prelucrare de sub 100 000 barili/zi, recunoscute astăzi ca neeconomice, vor fi închise. Ţările membre OPEC vor fi confruntate cu exportul de produse petroliere şi de exportatorii actuali care nu sînt membri OPEC şi care dispun de importante capacităţi de prelucrare, precum şi de zăcăminte proprii de ţiţei. De asemenea, ele pot fi confruntate şi de noi bariere vamale ce pot proteja activitatea rafinăriilor din ţările lipsite de zăcăminte proprii, care recurg la importul de ţiţei, aşa încît desfacerea produselor petroliere prelucrate în locul ţiţeiului brut nu apare ca o problemă simplă. Oricum, această conjunctură va genera noi tehnologii care să permită, cu mici modificări, creşterea eficienţei economice a instalaţiilor existente, prin reducerea costurilor de fabricaţie în ţările importatoare de ţiţei ce deţin importante capacităţi de prelucrare a acestuia.

Hydroc. Proc. 5/1985

M.I.

Tendinţe de perspectivă în industria îngrăşămintelor fosfatice

Principala concluzie ce s-a desprins din majoritatea comunicărilor legate de tendinţele de perspectivă din industria îngrăşămintelor fosfatice pe plan mondial este aceea că, în viitorul apropiat, vor continua să se menţină actualele capacităţi excedentare, îngrăşămintele fosfatice fiind mai mult afectate de criza economică mondială decît îngrăşămintele azotoase sau cele potasice. Consumul mondial de îngrăşăminte fosfatice exprimat în P_2O_5 a crescut de la sub 6 mil./t în anul 1950/51 la 32,5 mil.t în anul 1983/84. Creşterea medie anuală exprimată în mii t P_2O_5 şi în procente a evoluat astfel:

Perioada	Creştere medie anuală, mii t P_2O_5	Creştere medie anuală, %
1950/51–1960/61	419	5,66
1960/61–1971/72	1 137	7,71
1971/72–1980/81	1 031	3,92
1979/80–1983/84	358	1,13

Rezultă o regresie bruscă a creşterii medii anuale mondiale atît în procente cît şi în cantităţi fizice.

Principala cauză a acestui proces de regresie este recesiunea economică a ţărilor capitaliste. Se apreciază că instalaţiile de acid fosforic existente în prezent pe plan mondial, precum şi cele în curs de punere în funcţiune în anii 1985/86 vor fi utilizate în acest an la numai 89% din capacităţile nominale de care dispun, aşa încît, ţinînd seama de faptul că în perioada actuală nu se întrevede un indice mediu anual de creştere a consumului mondial de acid fosforic mai mare de 2%, capa-

citățile existente vor putea acoperi necesarul de îngrășăminte fosfatice pînă la sfîrșitul acestui deceniu. Rezerve mult mai mari de capacități de producție există și în exploatările de roci fosfatice. Investiții, desigur mult mai mici decît în ultimele două decenii, vor fi totuși făcute în industria îngrășămintelor fosfatice. Astfel, datorită consumurilor energetice mari pe care le implică unele tehnologii de extracție a sulfului (de exemplu, procedeul Frash), o serie de instalații profilate pe fabricarea acidului fosforic cu acid sulfuric vor trece (în măsura în care se dispune de gaze naturale sau de amoniac ieftin) pe fabricarea acidului fosforic prin atacul rocilor fosfatice cu acidul azotic.

Se preconizează modernizarea instalațiilor de acid azotic folosite la atacul fosforitelor în vederea reducerii emisiunilor de oxizi de azot în atmosferă: astfel compania britanică UKF va dezafecta în Olanda o instalație de acid azotic de 160 000 t/an construită în urmă cu 35 de ani de grupul SBA Chimie la Ijmuiden, cel mai tîrziu în aprilie 1987. Se construiește pe același amplasament o nouă instalație de acid azotic, cu o capacitate similară, folosind procedeul Uhde.

Un al treilea exemplu de realizare de noi obiecte de investiții în industria îngrășămintelor fosfatice îl constituie noile tehnologii. Astfel, compania nord-americană TVA a pus la punct un nou procedeu de flotație pentru înnobilarea fosfaților naturali, care permite separarea fosfaților de impurități și, în principal, de bioxid de siliciu și de carbonați printr-o singură fază de flotație. După toate probele făcute în laborator și în fază pilot, se pare că acesta va revoluționa operația de înnobilare a fosfaților, eliminînd actualele tehnologii de calcinare, mari consumatoare de combustibili și cu o eficiență de înnobilare relativ redusă.

Înnobilarea fosfaților prin noul procedeu constă dintr-o modificare chimică de înaltă selectivitate a suprafeței granulelor de apatită pentru ca acestea să poată fi ușor separate prin flotație, folosind ca agent de flotare un xantat.

Fert. Intern. 202/1985

M.L

Restructurarea industriei de îngrășăminte chimice în Japonia

Ca urmare a raționalizării industriei petrochimice (Japonia importă integral necesarul de hidrocarburi) industria de îngrășăminte chimice a suferit în ultimii ani cele mai ample programe de restructurare. În cadrul primei etape de restructurare (1978—1983) Japonia și-a redus 20% din capacitatea totală de producție a amoniacului existentă în funcțiune în 1978, 40% din capacitatea totală de producție a ureei și 20% din capacitatea totală de producție a acidului fosforic. Ca urmare a acestei acțiuni, s-au redus în mod corespunzător și capacitățile de producție a îngrășămintelor complexe. Cu toate reducerile de capacitate de producție efectuate, în anul 1983, indicele de utilizare a capacităților de producție rămase în funcțiune a fost de 67% la instalațiile de amoniac și de numai 55% la cele de uree. Principala cauză care a generat această situație a fost ineficiența fabricării acestor produse din hidrocarburi provenite prin prelucrarea țițeiului importat.

În cea de-a doua etapă de restructurare prevăzută pe perioada 1983—1988, urmează o nouă reducere a capacităților de producție existente în funcțiune în 1983 cu 20% la amoniac și 36% la uree. În ceea ce privește producția de îngrășăminte complexe, capacitatea de producție existentă în 1983 urmează a fi redusă pînă la anul 1988 cu 13%.

Principalele efecte ale acestei foarte ample acțiuni de restructurare sînt: pentru unele sortimente de îngrășăminte, la care necesarul intern nu mai poate fi acoperit prin producția proprie, se recurge la import, iar exportul de îngrășăminte de azot și în special cel de uree s-au redus substanțial.

În această situație, poziția pe care o deținea Japonia în urmă cu un deceniu, de mare exportatoare de uree, îndeosebi în Asia, este cedată altor țări, care dispun de gaze naturale sau de rezerve proprii de țiței, cu costuri de extracție mici. Situația industriei de îngrășăminte chimice din Japonia confirmă tendința generală de deplasare a producției de îngrășăminte chimice, în general, și a amoniacului și a acidului fosforic, în special, din țările mari consumatoare, lipsite însă de materii prime, spre țările ce dețin materiile prime necesare fabricării acestora (gaze naturale și roci fosfatice), chiar dacă consumul lor intern este relativ foarte redus.

Fert. Intern. 202/1985

M.L.

Tendințe în producția și consumul mondial de sulf pînă la sfîrșitul acestui secol

Cea mai mare parte a sporului de producție de sulf pe plan mondial în ultimul deceniu și jumătate a provenit din recuperarea sulfului rezultat ca subprodus la purificarea gazelor naturale și la prăjirea sulfurilor metalelor neferoase. Producția de sulf din aceste două resurse a crescut pe plan mondial de la 16,4 mil.t în anul 1970, la 29,2 mil.t în anul 1984, ceea ce reprezintă un spor de 78%. Această creștere apare cu atît mai remarcabilă cu cît producția mondială de sulf sub toate formele a crescut în aceeași perioadă cu numai 29%, de la 41,7 mil.t în anul 1970, la 54 mil.t în anul 1984. În această perioadă, producția mondială de sulf elementar prin procedeul Frash precum și cea de sulf din pirită au rămas practic constante, fapt ce a condus la o schimbare foarte importantă de structură a resurselor folosite în producția mondială de sulf. Recuperarea sulfului elementar din gazele naturale, unde se găsește sub formă de hidrogen sulfurat, a început în anii '70 în Franța, la Lacq, și în Canada. În prezent, sulful a început să fie recuperat din gazele de sondă unde se găsește sub această formă în țările Orientului Mijlociu și în special în Arabia Saudită. În producția mondială de sulf există un excedent de sulf elementar stocat, care este absorbit de către consumatori foarte lent. Înainte de anul 1970, stocurile de sulf elementar nu creau probleme deosebite, ele reprezentînd un mic exces față de consum. În perioada 1970—1977, stocurile mondiale de sulf au crescut substanțial, atingînd la sfîrșitul acestei perioade circa 20 mil.t, situație ce a creat mari dificultăți de ordin financiar producătorilor. Cele mai mari cantități de sulf stocat s-au aflat în Canada. În perioada 1978—1984, stocurile de sulf elementar s-au mai redus, la sfîrșitul anului 1984 atîngînd, pe plan mondial, circa 16,6 mil. t.

Printre cauzele creării unor stocuri de sulf de asemenea proporții se numără și faptul că, din consumul mondial de sulf sub toate formele, 92% este destinat fabricării acidului sulfuric și 8% altor consumatori. Din consumul mondial de acid sulfuric, circa 60% este destinat producției de îngrășăminte chimice, situație în care aproximativ 55% din producția mondială de sulf este folosită la fabricarea de îngrășăminte chimice, în special fosfatice.

Stagnarea economică din ultimii ani din țările capitaliste dezvoltate care consumă majoritatea acidului sulfuric produs pentru alte scopuri decît îngrășămintele, precum și stagnarea producției de îngrășăminte fosfatice din aceleași țări, ca efect al stagnării consumului acestora constituie principala cauză a acumulării unor stocuri atît de mari de sulf pe plan mondial. O altă cauză o constituie consumurile mari energetice pe care le implică procedeul Frash și care au dus la o stocare a producției, ce nu putea fi vîndută în pierdere.

De altfel, din evoluția volumului comerțului internațional de sulf se desprinde aceeași imagine. Astfel, în anul 1970 volumul total al comerțului internațional de sulf a atins 11,3 mil.t, ceea ce a reprezentat circa 27% din producția mondială de sulf a acelui an. Din cele 11,3 mil.t sulf ce au constituit obiectul acestei activități, sulful regenerat ca subprodus din gaze naturale și de sondă a reprezentat circa 4,6 mil. t.

În anul 1984, volumul comerțului internațional de sulf sub toate formele a atins 18,3 mil. t, ceea ce a reprezentat circa 34% din producția mondială a acelui an. Dar, în afara faptului că a crescut volumul comerțului internațional cu peste 60%, a crescut și ponderea sulfului recuperat ca subprodus, la 11,3 mil. t, cantitate ce reprezintă o creștere de aproape 3 ori în comparație cu anul 1970.

În aceeași perioadă, volumul comerțului internațional de sulf elementar obținut prin procedeul Frash a crescut de la 3,8 mil. t la 5,5 mil. t/an, iar cel de pirită a scăzut, de la 2,3 mil. t în 1970, la 0,6 mil. t în 1984. De aici se desprinde și faptul că piritele tind să fie utilizate la fabricarea acidului sulfuric numai în instalații amplasate în apropierea zăcămintelor și nu în instalații amplasate la distanțe mari de acestea, în alte țări, mai economic fiind transportul acidului sulfuric gata fabricat decît al materiei prime folosite.

Creșterea ponderii sulfului elementar în volumul comerțului internațional de la 8,3 mil. t în 1970 la 16,8 mil. t în 1984 reflectă faptul că dezvoltările de capacități de producție de acid fosforic au avut loc în țările ce dețin zăcăminte de fosfați și nu dețin zăcăminte de sulf.

În prețuri curente, prețul mediu al tonei de sulf a crescut de la circa 20 $/t în 1970 la circa 140 $/t în 1985 și, conform studiilor de perspectivă, se apreciază că el va ajunge la circa 220 $/t la nivelul anului 2000.

Consumul mondial de sulf pentru alte scopuri decît industria de îngrășăminte va cunoaște o creștere lentă anuală estimată la 1,5% pînă în anul 2000.

În ceea ce privește sectorul de îngrășăminte, se apreciază că consumul de sulf al acestuia va crește de la 35 mil. t în anul 1985 la 41,3 mil. t în anul 1990 și, respectiv, la 53,8 mil. t în anul 2000.

În același timp, se apreciază că ponderea acidului fosforic în volumul producției mondiale de îngrășăminte fosfatice exprimate în P_2O_5 va spori de la 66% în 1985 la 70% în anul 2000. Ca urmare a creșterii producției de acid fosforic, consumul mondial de sulf necesar producției acestuia va crește pe plan mondial de la 23,3 mil. t în 1985 la 27,5 mil.t în 1990 și, respectiv, la 35,9 mil. t în anul 2000.

Ținînd seama de toate aceste ipoteze, consumul mondial de sulf sub toate formele se apreciază că va crește de la 55,7 mil. t în 1985 la 60 mil. t în 1990 și, respectiv, la 70 mil. t în 2000. Producția mondială de sulf sub toate formele se apreciază că va crește de la 56,7 mil. t în 1985 la 63,1 mil. t în 1990 și, respectiv, la 66,9 mil. t în anul 2000. În aceeași perioadă, producția mondială de sulf recuperat ca subprodus va crește de la 20,8 mil. t în 1985 la 26,1 mil. t în 1990 și, respectiv, la 28,1 mil. t în anul 2000, situație în care la sfîrșitul acestui secol sulful recuperat va reprezenta aproape 50% din sulful total produs pe plan mondial.

Principalii noi mari producători de sulf recuperat din gaze vor fi Uniunea Sovietică (care va produce în anul 1990 o cantitate suplimentară de sulf elementar de circa 3 mil.t/an față de 1985 și o cantitate suplimentară de încă 2 mil.t/an în anul 2000 în comparație cu anul 1990) precum și țările din Orientul Mijlociu.

În S.U.A., în perioada 1985—2000 se apreciază că se va realiza o capacitate suplimentară de recuperare a sulfului din gaze de circa 2 mil.t/an. În Canada, în următorii cincisprezece ani se prevede că producția de sulf elementar se va menține staționară la nivelul actual de 5,6 mil. t/an sau se va reduce treptat (dacă noile investiții axate pe recuperarea sulfului din nisipurile bituminoase nu vor fi puse în funcțiune) la circa 4 mil.t/an.

În Franța, se estimează ca pînă la sfîrșitul acestui secol, zăcămîntul de gaze sulfuroase de la Lacq se va epuiza.

Producția mondială de sulf prin procedeul Frash se estimează că va crește lent, de la 12 mil. t/an în 1985, la 13 mil.t/an în 1990 și, respectiv, la 13,5 mil.t/an în anul 2000. Producția mondială de pirită se estimează că va crește în perioada 1985—2000 cu circa 2,2 mil.t/an, ca urmare a dezvoltării unor noi capacități de exploatare a piritei, în special în R. P. Chineză.

În ceea ce privește stocurile mondiale de sulf, se apreciază că se vor diminua în anii imediat următori, după care există riscul unei tendințe de creștere a lor, în deceniul următor, ca urmare a punerii în funcțiune a unor capacități suplimentare de recuperare a sulfului din gaze. Cu toate acestea, prognoza pentru anul 2000 este optimistă (producția mondială estimată este sub consumul mondial estimat) așa încît stocurile sînt apreciate la numai 2,5 mil. t în anul 2000.

Volumul comerțului mondial de sulf va crește de la 18,5 mil. t în 1984, la 26 mil. t în anul 2000. La sfîrșitul acestui secol exportul Canadei se va reduce la circa 3 mil. t/an, nivel de export ce va fi atins și de alți mari exportatori de sulf, și anume, Uniunea Sovietică și țările Orientului Mijlociu. Deci în perioada 1985—2000, producția de sulf recuperat va crește cu 8 mil. t/an, cea prin procedeul Frash cu 2 mil. t/an, cea din pirite cu 2,2 mil. t/an și cea din instalațiile de prăjire a sulfurilor metalelor neferoase cu circa 1,7 mil. t/an.

Oricum, în afara sulfului recuperat (care constituie o necesitate tehnologică și economică de valorificare a unor imense cantități de hidrocarburi impurificate cu hidrogen sulfurat și care nu pot fi utilizate decît după desulfurare) sulful ce se va obține prin procedeele convenționale nu are un viitor prea favorabil, datorită faptului că prețul de livrare a acestuia va fi impus de cel de livrare a sulfului recuperat din gaze (care se realizează cu consumuri energetice și costuri mult mai mici), precum și datorită faptului că pentru consumatorii principali de sulf (în special industria îngrășămintelor fosfatice) nu se întrevăd în următorii ani ritmuri mai mari de creștere a consumului.

Fert. Intern. 202/1985

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru obținerea oxidului de carbon din bioxid de carbon

Acest nou procedeu experimentat și pus la punct de către compania Caloric din Munchen permite conversia bioxidului de carbon la oxid de carbon prin reformarea catalitică a bioxidului de carbon, în mai multe trepte, în prezența unei hidrocarburi. Ca sursă de hidrocarburi pot fi utilizate gazele naturale, gazele de sondă lichefiate sau hidrocarburile inferioare obținute prin chimizarea cărbunilor (gaze naturale substituite).

În experimentările în fază de laborator și pilot s-au folosit gaze lichefiate cu următoarea compoziție:

— etan	1,18% vol.;
— propan	33,10% vol;
— *n*-butan	40,36% vol;
— *i*-butan	24,75% vol.;
— *i*-pentan	0,46% vol;
— butene	0,13% vol.

Procedeul conține trei faze, după cum urmează:

1. Reformarea bioxidului de carbon în amestec cu hidrocarburi, prin introducerea lor într-un reformer cilindric vertical, cu fascicul tubular în care țevile fasciculului sînt umplute cu catalizator. Amestecul de gaze introdus în spațiul tubular este supus unor temperaturi înalte realizate prin arderea unui combustibil lichid în amestec cu aerul în spațiul intertubular. Din reformer rezultă un amestec de oxid de carbon, hidrogen, bioxid de carbon și apă.

Problema cea mai importantă în exploatarea reformerului o constituie controlul temperaturii și al vitezei de reacție astfel încît să se evite depunerea de carbon pe suprafața catalizatorului. Această problemă a fost rezolvată prin folosirea în fasciculul tubular a unui catalizator cu activități și forme diferite, aranjate într-o anumită ordine și prin reglarea temperaturii de lucru și a vitezei de circulație a gazelor.

2. Gazele evacuate prin reformer sînt supuse separării bioxidului de carbon prin absorbție cu ajutorul unor soluții de metiletilamină sau de dietilamină la temperatura ambiantă, în niște coloane cu umplutură. Soluția de amină saturată cu bioxid de carbon ce se evacuează pe la baza coloanei de absorbție este preîncălzită și trecută printr-o coloană de stripare, în care bioxidul de carbon se separă de soluția care se reintroduce după răcire în coloana de absorbție. Preîncălzirea soluției de amine saturate în bioxid de carbon se face cu ajutorul căldurii reziduale obținute de la reformer.
3. Gazele rezultate după separarea bioxidului de carbon sînt supuse separării oxidului de carbon. În acest scop, sînt utilizabile două tehnologii diferite, în funcție de puritatea dorită a oxidului de carbon, de presiunea dorită și de fluctuațiile ce se întrevăd a apare în consumul acestuia.
Se poate obține un oxid de carbon cu o puritate de 99,95% vol. În acest scop, separarea oxidului de carbon se face prin adsorbție pe site moleculare, printr-un procedeu cu presiune alternată în care adsorbția se face la presiuni ridicate, iar desorbția în vid.

Dacă nu se urmărește obținerea unui oxid de carbon de înaltă puritate, separarea acesteia se poate face la temperaturi joase prin lichefierea gazelor brute la 80° K. Impuritățile cu punct de rouă mai ridicat sînt eliminate din fluxul de gaze prin adsorbție, iar oxidul de carbon se separă sub formă lichidă, putîndu-se livra ca atare în recipiente rezistente la presiuni de peste 100 at. Pentru instalațiile mici acest procedeu este eficient folosindu-se ca sursă de frig azotul lichid, în timp ce pentru instalațiile mari se utilizează o turbină de expandare.
Compoziția gazelor brute supuse separării prin oricare din procedee este următoarea:

— oxid de carbon 72,9% vol.;
— bioxid de carbon 0,1% vol.;
— hidrogen 27% vol.;
— metan 0,05% vol.;

Pentru obținerea unei tone de oxid de carbon (100%) sînt necesare următoarele cantități de materii prime și utilități:
— 486 nm³ bioxid de carbon;
— 547 nm³ metan sau 400 kg gaze petroliere lichefiate;
— 193 m³ apă de răcire;
— 296 kWh energie electrică.
Dacă se iau ca bază de calcul următoarele prețuri:
— 0,21 $/nm³ metan sau 286 $/t gaze naturale lichefiate;
— 0,04 $/m³ apa de răcire;
— 0,05 $/kWh energie electrică.
costul materiilor prime și al utilităților pentru o tonă de oxid de carbon ajunge la 137 $.

Dacă se face un calcul similar pentru obținerea oxidului de carbon prin procedeele convenționale de reformare cu vapori de apă, se poate constata că, în acest caz, cantitățile de materii prime pentru obținerea unei tone de oxid de carbon sînt de peste două ori mai mari. În ceea ce privește puritatea oxidului de carbon obținut prin acest procedeu în comparație cu cele obținute prin procedee convenționale, este de menționat faptul că impuritățile existente în oxidul de carbon produs pot fi împărțite în două grupe:
— o grupă de impurități inerte, ca azotul și uneori metanul, care într-o serie de aplicații ale oxidului de carbon pot fi considerate inerte. Totuși prezența acestora reduce presiunea parțială a oxidului de carbon și reactivitatea, în mod corespunzător.
— o grupă de impurități ca praful, hidrogenul sulfurat, sulfura de carbonil, sulfura de carbon și acidul cianhidric care apar în oxidul de carbon obținut prin oxidarea parțială a cocsului în oxigen și care nu apar în noul procedeu descris. Eliminarea acestora implică mai multe faze de purificare, costisitoare și, în mod inerent, cu unele pierderi de oxid de carbon. Conținutul în metan al oxidului de carbon obținut prin procedeele de reformare cu vapori de apă convenționale este mai mare decît cel rezultat prin noul procedeu. Conținutul de azot al oxidului de carbon rezultat prin noul procedeu depinde numai de conținutul în azot al gazelor naturale folosite și al sursei de bioxid de carbon utilizată. Astfel, un conținut de 1% vol. azot în gazul natural duce la un conținut de 0,37% vol. azot în oxidul de carbon rezultat, în timp ce prin reformarea cu vapori același conținut în azot al materiei prime duce la un conținut în azot al oxidului de carbon de 1,1% ca urmare a consumului mult mai mare de gaze naturale la reformare.
În urma experimentărilor efectuate, autorii procedeului susțin că noul procedeu poate fi operat pe scară industrială continuu și automat, fără să necesite prezența permanentă a unui operator. Oricum, chiar dacă la industrializare sau după aceasta procedeului descris i se vor aduce unele îmbunătățiri, el trebuie considerat un procedeu dintr-o generație nouă, ceea ce va permite, desigur, în perspectivă, recircularea carbonului din bioxidul de carbon ce provine din combustie, ceea ce va permite omenirii să reducă consumurile de materii prime energetice, precum și noxele de bioxid de carbon ce se răspîndesc în atmosfera terestră, așa încît noul procedeu va deschide noi căi eficiente de economisire a resurselor epuizabile de carbon.

Hydroc. Proc. 5/1985

M.L.

Fabricarea azotatului de amoniu cu debitare de abur în rețea

Compania belgiană Carbochim a pus la punct un nou procedeu de obținere a azotatului de amoniu prin care, prin creșterea gradului de utilizare a căldurii de neutralizare a acidului azotic cu amoniac este posibilă satisfacerea integrală a necesităților termice ale instalației, precum și obținerea a 127—150 kg abur de 5 at/t de azotat de amoniu în rețea. Noul procedeu, denumit Carnit, constituie încă unul din numeroasele exemple ce au început să apară pe plan mondial în ampla activitate de cercetare și inginerie tehnologică ce se desfășoară pentru reducerea consumurilor energetice.
Acest procedeu constă, ca și procedeele convenționale, din două faze, și anume:
— neutralizarea acidului azotic cu amoniac;
— concentrarea soluției de azotat de amoniu rezultat.
Neutralizarea acidului azotic cu amoniac are loc la o presiune de lucru mai înaltă decît presiunea de vapori a soluției, așa încît din proces nu rezultă vapori și toată căldura de reacție se acumulează în soluția de azotat de amoniu formată, ridicînd temperatura acesteia, situație ce permite o valorificare superioară a căldurii. Ca urmare, concentrarea soluției de azotat de amoniu, care decurge în mai multe trepte, folosește ca primă treaptă o evaporare rapidă, care permite utilizarea maximă a căldurii latente a soluției fierbinți de azotat de amoniu. Toate treptele următoare de concentrare, pînă se ajunge la concentrația finală de 99,8%, folosesc căldura de reacție pe care o preiau cu ajutorul unor schimbătoare de căldură din soluția de azotat de amoniu prin recircularea acesteia.

Reacția de neutralizare a acidului azotic cu amoniacul gaz decurge într-un reactor în care acestea sînt injectate într-o soluție de azotat de amoniu care se recirculă continuu. Temperatura de lucru în zona de reacție este de 180—190°C. Soluția fierbinte de azotat de amoniu rezultată ce se evacuează continuu pe la partea superioară a acestuia este trecută parțial, succesiv prin trei schimbătoare de căldură (I) iar parțial printr-un evaporator rapid cu detentă (II). Primul schimbător de căldură (I) este cel care asigură evaporarea finală a soluției (II) de la 95% la 99,8% azotat de amoniu, întrucît evaporatorul final necesită temperatura cea mai ridicată. De aici, soluția (II) trece la un evaporator cu film în cădere în care soluția (I) se concentrează la 95% azotat de amoniu. Apoi, soluția (II) trece printr-un al treilea schimbător de căldură, unde generează abur de 5 at și, după aceasta, este retrimisă în reactorul de neutralizare.

Pentru reducerea la minim a procesului de coroziune în circuitul soluției (II), aceasta are un ușor exces de amoniac. Acest exces se elimină la soluția (I) prin injectarea unor mici cantități controlate de acid azotic înainte de introducerea acestuia în evaporatorul rapid cu detentă. De aici, soluția (I) trece prin evaporatorul cu film în cădere, unde condensarea vaporilor realizată în utilajul anterior permite recuperarea căldurii și valorificarea acesteia la încălzirea evaporatorului rapid cu detentă.

Soluția de azotat de amoniu concentrată în primul evaporator cu film în cădere este introdusă într-un al doilea evaporator similar, unde concentrația soluției de azotat de amoniu ajunge la 95%.

De aici, soluția este pompată în evaporatorul unde concentrarea este dusă mai departe, pînă se obține o soluție de 99,8% azotat de amoniu. Vaporii de apă degajați din evaporatorul cu film în cădere sînt folosiți la preîncălzirea materiilor prime (a amoniacului și acidului azotic) pînă la temperatura de 65°C. Eficiența termică poate fi și mai bună dacă se utilizează evaporatoare cu efect multiplu la una sau chiar la toate cele trei faze de concentrare.

Caracteristic procedeului Carnit descris este, la prima treaptă de evaporare, combinația dintr-o evaporare adiabatică (din evaporatorul rapid cu detentă) și evaporatorul cu film în cădere, unde vaporii degajați în primul sînt utilizați la masă termică pentru cel de-al doilea.

Concentrarea finală (de la 95 la 99,7%) nu este necesară în toate cazurile. Astfel, dacă soluția de azotat de amoniu este destinată fabricării de ureeazotat

Tabelul 1

	Concentrația, %	Temperatura, °C	Presiunea, at
Materii prime:			
— acid azotic lichid	60	30	8
— amoniac gaz	100	30	8
La intrarea în reactor:			
— acid azotic lichid	60	65	8
— amoniac gaz	100	65	8
— soluție reciclată de azotat de amoniu	65,6	160	6,5
La ieșirea din reactor			
— soluție cu azotat de amoniu	65,6	185	6,5
Concentrare:			
— după prima treaptă	83—84	80—82	0,175
— după a doua treaptă	94—95	128—130	0,35
— după a treia treaptă	99,7	175	0,07

Primul evaporator cu film de cădere primește căldura necesară funcționării de la soluția (II), în timp ce al doilea evaporator de același tip primește căldura de la vaporii degajați din primul evaporator.

În tabelul 1 se indică principalii parametri funcționali ai instalației.

De remarcat este faptul că atît azotatul de amoniu evacuat cît și cel reintrodus prin recirculație au aceeași concentrație. Întrucît în reactorul de neutralizare nu se degajă vapori, concentrația soluției recirculate ce se introduce în reactor, precum și cea a azotatului de amoniu nou format depind de concentrația acidului azotic folosit ca materie primă, așa încît presiunea de lucru a reactorului trebuie corelată cu concentrația acidului azotic folosit ca materie primă pentru ca temperatura de lucru să fie menținută la 185°C.

Bilanțul termic al reactorului, în GJ/t de azotat de amoniu 100%, este următorul:

Intrări: — acid azotic 60% la 65°C 0,236
amoniac, la 65°C 0,036
căldura de neutralizare 1,353

Ieșiri: — soluția (I) 0,723
— soluție (II) în evaporatorul final 0,225
— soluție (II) în evaporatorul intermediar 0,357
— soluția (II) în generatorul de abur 0,320

de amoniu sau de azotat de amoniu și de calciu, această concentrare finală nu este necesară. Ea este însă necesară dacă se urmărește obținerea azotatului de amoniu granulat.

O altă caracteristică a procedeului Carnit constă în inexistența unor efluenți gazoși, întrucît atît soluția concentrată de azotat de amoniu, cît și vaporii de apă rezultați de la neutralizare și din acidul azotic folosit ca materie primă sînt evacuate sub formă lichidă. Apa condensată rezultată conține mici cantități de azotat de amoniu și de amoniac sau de acid azotic, în funcție de *p*H-ul soluțiilor de azotat de amoniu în timpul concentrării. Din acest motiv, apa condensată este neutralizată înainte de a fi evacuată. În ceea ce privește cantitatea de azotat de amoniu reziduală în apa condensată, înaintea oricărui proces de purificare, ea nu depășește 600 p.p.m. Pentru a realiza economii de energie maxime în acest procedeu, s-a pornit de la premisa că trebuie folosită la maxim căldura de neutralizare, la temperaturi cît mai ridicate, dar care să nu degradeze azotatul de amoniu format.

Trebuie însă atrasă atenția asupra faptului că, pe măsură ce scade concentrația acidului azotic folosit ca materie primă, cantitatea de căldură necesară concentrării azotatului de amoniu crește și exportul de aburi din instalație scade. Dacă pe platforma industrială pe care se află instalația de azotat de amoniu nu există consumatori de abur care să îl preia pe cel rezultat din această instalație, se poate trece la utilizarea unui acid azotic de 50%.

Pentru evitarea supraîncălzirii soluției concentrate de 99,8% azotat de amoniu, care poate genera explozii, se oprește alimentarea cu materie primă în reactor în clipa cînd debitul soluției recirculate (II) se micșorează.

Consumurile de materii prime și utilități pe tona de azotat de amoniu cu o concentrație minimă de 99,7% sînt următoarele, pe tona de azotat de amoniu 100%:

— acid azotic, 60% 1312,4 kg;
— amoniac, 100% 212,8 kg;
— apă dedurizată 133 l/t;
— energie electrică 1,85 kWh;
— apă de răcire (Δt = 10°C) 18 m³.

Din proces rezultă:

— soluție de azotat de amoniu 99,7% 1003 kg;
— apă condensată 522 kg;
— azotat de amoniu pierdut în condens 0,2 kg;
— abur exportat, de 5 at 127 kg.

Pentru a face o comparație între indicatorii tehnico-economici ai unei instalații de azotat de amoniu prin procedeul Carnit cu una ce folosește procedeele convenționale trebuie subliniat faptul

Tabelul 2

	Procedeul convențional	Procedeul Carnit
Valoarea totală a utilajelor, mii $	950	850
Utilități consumate/t azotat de amoniu, 100%		
— energie electrică, kWh/h	1	1,85
— apă de răcire (Δt = 10°C), m³	17	15
— apă demineralizată, kg	20	—
— apă dedurizată, kg	0	207
— abur de 15 at, kg	25	—
Utilități debitate:		
— abur de 5 at, kg	—	197
— abur de 4 at, kg	76	—
— apă condensată, kg	407	483

că instalațiile care folosesc neutralizarea la presiune asigură din valorificarea căldurii de neutralizare o concentrație maximă a azotatului de amoniu de 95—96% și că pentru a aduce în instalațiile convenționale azotatul de amoniu la o concentrație de 99,8%, ele implică un volum suplimentar de abur din exterior, așa încît a apărut necesitatea aducerii celor două procedee în condiții de comparabilitate, în mod convențional. În aceste condiții, indicatorii tehnico-economici pentru o instalație de azotat de amoniu de 96%, cu o capacitate de producție de 600 t/zi azotat de amoniu 100% sînt redați în tabelul 2.

Din examinarea acestor date rezultă că investiția specifică este mai mică în procedeul Carnit decît în cel convențional, iar costurile de producție sînt mai mici, cu urmare a valorificării aburului ce poate fi debitat în rețea.

Hydroc. Proc. 5, 1985

M.L.

Fabricarea hexenei din propilenă

Un nou procedeu de obținere a hexenei prin dimerizarea propilenei (procedeul Hexall) a fost pus la punct de compania nord-americană U.O.P. Autorii procedeului susțin că acest nou procedeu este foarte avantajos datorită simplității lui. Propilena este dimerizată selectiv, cu un grad de conversie ridicat, în prezența unui catalizator solid în pat fix, fără nici un consum suplimentar de chimicale sau de catalizatori. Hexena obținută poate fi utilizată ca adaos la benzine. Dacă materia primă este un amestec de propan-propilenă, după dimerizarea propilenei și separarea hexenei, din gazele reziduale se separă un propan de mare puritate.

Procedeul de dimerizare menționat constă din introducerea propilenei purificate și uscate în amestec cu un amestec de propan-propilenă reciclat într-un reactor cu fascicul tubular umplut cu catalizator în pat fix. Căldura de reacție este eliminată cu ajutorul apei de răcire ce circulă prin spațiul intertubular al reactorului. Produsele rezultate din reactor sînt separate în hexenă și un amestec de propan și propilenă nereacționată, prin fracționare.

Întrucît reacția de dimerizare este puternic exotermă, concentrația de propilenă în reactor se menține la un nivel scăzut, diluția gazelor făcîndu-se cu propan recirculat.

Catalizatorul folosit este foarte activ și stabil, nu este piroforic și nu necesită măsuri speciale de manipulare. Produsele rezultate din reactor nu conțin impurități, nu sînt corosive și nu necesită nici o operație suplimentară de purificare. Din acestea, dimerul propilenei se separă prin fracționare de amestecul de propan-propilenă nereacționată care se reciclează. Dimerul rezultat se stabilizează pentru a evita noi polimerizări pe parcursul depozitării.

Prima aplicație industrială a acestui procedeu a avut loc în anul trecut, cu prilejul modernizării unei instalații existente de condensare catalitică ce a trecut astfel pe fabricarea hexenei.

Aceasta este folosită ca adaos la benzinele auto pentru a le îmbunătăți proprietățile.

Hydroc. Proc. 5, 1985

M.L.

Producerea îngrășămintelor din minereuri de calitate inferioară

În industria de fosfați, un accent deosebit se pune pe calitatea minereurilor fosfatice. De aceea, Division of Mineral Chemistry al Commonwealth Scientific și societatea Industrial Research Organization din Austria au pus la punct un procedeu de îmbogățire chimică, prin care se produce fosfat dicalcic, care poate fi utilizat la fabricarea acidului fosforic sau a îngrășămintelor cu un conținut ridicat de P_2O_5. Îmbogățirea minereurilor fosfatice implică trecerea acestora în soluție cu acid α-hidroxisulfonic, care se formează prin amestecarea acetonei, apei și bioxidului de sulf. Fosfatul din minereu se dizolvă în proporție de 95% în 2—5 h, la temperatură ambiantă. Se obține calciu acetonsulfonat, acid fosforic și un reziduu solid. Reziduul, care constă în special din silice, poate fi separat prin filtrare. Deoarece formarea acidului α-hidroxisulfonic este o reacție reversibilă dependentă de temperatură, este posibil ca printr-o distilare în două trepte să se recupereze întîi fosfatul dicalcic, la 60°C, și apoi semihidratul de sulfit de calciu, la 95°C. Alternativ, o distilare într-o treaptă la 95° va da un produs amestecat.

Fosfatul dicalcic poate fi utilizat la fabricarea acidului fosforic și a îngrășămintelor fosfatice. De asemenea, poate fi utilizat ca hrană pentru animale, deoarece are un conținut scăzut de fluor (< 0,5%) și o cantitate mică de alte impurități (fier și aluminiu). În timpul experimentărilor preliminare agronomice s-a observat că sulfitul de calciu din produs este foarte folositor în special pentru terenurile sărace în sulf.

În consecință, procedeul a fost modificat astfel încît produsul final obținut să fie un amestec de fosfat dicalcic și sulfat de calciu; de asemenea, au fost modificați parametrii tehnologiei pentru dizolvarea minereului și pentru distilarea într-o singură treaptă.

Phosphorus and Potassium nr. 135, ian.-febr. 1985, p. 31

L.B.

Desulfurarea gazelor reziduale

Societatea Fläkt Industri A B din Suedia a pus la punct un nou procedeu, denumit DRYPAC, pentru desulfurarea gazelor reziduale. Astfel, gazele reziduale sînt alimentate inițial într-un precolector, unde are loc o precipitare electrostatică, pentru îndepărtarea cenușilor zburătoare, care pot fi colectate și utilizate la fabricarea cimentului sau a betonului. Dacă cenușile zburătoare nu sînt utilizate, nu este necesar precolectorul. Din precolector, gazele trec în reactorul de SO_2, unde vin în contact cu un nămol atomizat, format dintr-un absorbant, de exemplu varul. O parte din absorbantul care a reacționat cade la baza reactorului, de unde este, eventual, îndepărtat. Cantitatea de apă și temperatura trebuie astfel potrivite încît absorbantul îndepărtat de la baza reactorului să fie uscat. Similar, unele materiale solide din gazele care părăsesc reactorul (produse de reacție și cenuși zburătoare rămase) sînt, de asemenea, uscate. Astfel, faza finală a procedeului constă în trecerea printr-un filtru tip sac, care conține saci din pîslă; aceștia ajută, de asemenea, la îmbunătățirea eficienței îndepărtării SO_2 datorită contactului bun dintre gazele reziduale și stratul de praf din saci. Unul dintre avantajele procedeului de spălare uscată a gazelor reziduale o constituie compoziția reziduului obținut, formată în special din sulfit de calciu, care este mult mai ușor manipulat decît nămolul obținut prin sistemul de spălare umedă. Societatea Flőkt, în cooperare cu societatea Dorr-Oliver Inc. din S.U.A., au pus la punct un procedeu prin care reziduul obținut prin procedeul DRYPAC este convertit într-un produs utilizabil. Astfel, absorbantul uzat va fi oxidat pentru a produce anhidrit, care va avea aceeași calitate cu cel utilizat în industria cimentului. Anhidritul se obține sub formă de pelete cu diametrul între 0,5 și 2,5 mm.

Sulphur nr. 117 mart.-april. 1985, p. 42

L.B.

Tratarea solului cu materiale sulfuroase

Se cunoaște de mai mult timp efectul deficienței sulfului în soluri și, de aceea, se acordă o importanță mai mare îngrășămintelor cu sulf. Solurile alcaline pot fi tratate prin adăugarea sulfatului de calciu, dar, de asemenea, pot fi corectate prin tratarea apei de irigare. Adăugarea acidului sulfuric, de exemplu, este o metodă recunoscută de tratare a apei de irigare, deși utilizarea lui a fost limitată, datorită problemelor legate de transportul și manipularea unei substanțe chimice corosive și periculoase. Procedeul Thermo-sul, pus la punct de societatea International Environmental Inc. din S.U.A., utilizează acid sulfuros

(H_2SO_3) pentru tratarea apei de irigare. Acest acid este produs pe loc prin absorbţia bioxidului de sulf în apă. Partea principală a acestui procedeu este generatorul de SO_2, în care bioxidul de sulf este produs prin combustia sulfului elementar. Bioxidul de sulf este apoi absorbit în apă, într-un turn de spălare tip cascadă. Echipamentul este construit din oţel inoxidabil, iar recent s-au construit turnuri de spălare din PVC. Fiecare unitate are energia proprie dată de un motor diesel. Gazele reziduale de la aceste instalaţii sînt conforme normelor de protecţie a mediului înconjurător. Un produs relativ nou care a fost comercializat atît ca un îngrăşământ, cît şi ca un agent de tratare a apei de irigare a fost pus la punct de societatea Verdegaal Brothers Inc. din S.U.A. şi constă din uree — acid sulfuric. Aceasta se obţine prin reacţia dintre uree, acidul sulfuric concentrat şi apă: $(NH_2)_2CO + H_2SO_4 \rightleftarrows (NH_2)_2COH_2SO_4$. Sînt disponibile diferite formulări de uree — acid sulfuric. Ca îngrăşământ, el este compatibil cu îngrăşămîntul 10—34—0, acidul fosforic, sulfatul de fier, sulfatul de zinc şi unii chelaţi lichizi. El poate fi adăugat direct la apa de irigare, şi atunci atît *p*H-ul, cît şi nivelul de bicarbonat sînt reduse. Toate îngrăşămintele pe bază de uree — acid sulfuric au un *p*H mai mic de 1 şi, de aceea pentru depozitare şi manipulare trebuie să se utilizeze recipiente din oţel inoxidabil sau materiale plastice.

Sulphur nr. 176, ian.-febr. 1985, p. 23

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Lurgi GmbH din R. F. Germania va construi în Spania o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric. Instalaţia va avea o capacitate de 265 000 t/an, va costa aproximativ 6 mrd. pesetas şi va intra în funcţiune în anul 1987. Construcţia acestei instalaţii va mări capacitatea totală de producere a acidului sulfuric în Spania la aproximativ 3,2 mil. t/an.

Sulphur, nr. 177, mart.-april. 1985, p. 12.

L.B.

Societatea Sandvik Process Systems GmbH din R. F. Germania va livra două instalaţii de solidificare a sulfului în valoare de 3,5 mil.dolari. Prima instalaţie, de 1,6 mil. dolari, va fi livrată în Kuweit şi va utiliza procedeul de solidificare pus la punct de societate. A doua instalaţie va fi livrată în Canada şi va utiliza procedeul mai nou Rotoform, care combină elementele de perlare cu solidificarea în lamele. Acest procedeu are avantajul de a forma particule rezistente şi asigură manipularea şi producţia fără praf.

Sulphur nr. 177, mart.-april. 1985, p. 12.

L.B.

Datorită restricţiilor privind emanaţiile de NO_x din Olanda, societatea UKK va înlocui o parte din capacitatea de producere a acidului azotic de la Ijmuiden. O nouă instalaţie cu o capacitate de 670 t/zi va înlocui vechea instalaţie, cu o capacitate de 160 000 t/an, ceea ce va mări capacitatea de producere a acidului azotic de la Ijmuiden la 440 000 t/an. Acidul azotic va fi utilizat pentru producerea îngrăşămintelor CAN.

Nitrogen, nr. 155, mart.-april. 1985, p. 13.

L.B.

Societatea M. W. Kellogg a încheiat patru contracte cu S.U.A. pentru reutilizarea instalaţiilor: 3 contracte, pentru instalaţii de producere a amoniacului, exploatate de IMI la Sterlington, Allied Corp., la Hopewell, şi Triad Chemical Co., la Donaldsonville, toate încorporînd tehnologia Kellogg, iar al 4-lea, pentru o instalaţie de uree a societăţii Borden Chemical Co. Instalaţiile vor intra în funcţiune în acest an şi vor necesita un consum de energie cu 20% mai mic.

Nitrogen, nr. 155, mart.-april, 1985, p. 14.

L.B.

În India, societăţile Oil and Natural Gas Commission of India şi Kinetics Technology International (KTI) vor instala şapte unităţi Lo-Cat pentru oxidarea hidrogenului sulfurat. Acestea vor avea capacitatea de a produce 12,5 t/zi sulf. Primele trei instalaţii vor intra curînd în funcţiune, a patra şi a cincea aproximativ după 6 luni, iar ultima după aproximativ 2 ani.

Sulphur nr. 177, mart.-april. 1985, p. 14

L.B.

Societatea senegaleză Phosphates de Thies împreună cu societatea Rhône — Poulenc vor investi 4 mil. dolari pentru a mări capacitatea de producere a attapulgitei, de la 100 000 la 300 000 t/an. Attapulgita este o argilă naturală care este utilizată pentru fabricarea absorbanţilor industriali şi casnici.

ECN nr. 1160, ian. 1985, p. 23

L.B.

Societatea Toyo Engineering Corp. din Japonia va introduce procedeul Unipol pentru producerea polietilenei şi polipropilenei. Procedeul Unipol este un procedeu în strat fluidizat, la presiune scăzută. Astfel, etilena şi un comonomer sînt polimerizaţi într-un reactor cu strat fluidizat, la presiunea de 20 at sau mai mică şi la o temperatură sub 100°C. Polimerizarea indusă de un catalizator are loc în fază gazoasă, eliminîndu-se astfel necesitatea îndepărtării solventului, operaţie costisitoare.

ECN nr. 1160, ian. 1985, p. 26

L.B.

În Franţa, Societatea Rhône — Poulenc a anunţat că va mări cu 200 000 t/an capacitatea de producere a acetatului de vinil la Pardies. Lucrările vor începe în acest an şi vor aduce capacitatea de producere a acetatului de vinil la 150 000 t/an.

ECN nr. 1160 ian. 1985, p. 26

L.B.

Societatea Sabar Chemical Co, a semnat un contract cu societatea Du Pont de Nemours Co. pentru a produce îngrăşământ pe bază de uree — azotat de amoniu (UAN) la Gibbstown, lîngă New York. Instalaţia va avea o capacitate de producţie de 250 000 t/an UAN soluţie şi este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1986. Ea va utiliza acidul azotic furnizat de instalaţia de la Gibbstown cu o capacitate de 374 000 t/an a societăţii Du Pont.

Fertilizer International nr. 211, sept. 1985 p. 6

L.B.

În Suedia, se va construi o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului pe bază de cărbune, la Nynashamm, la sud de Stockholm. Instalaţia va avea o capacitate de 370 000 t/an N— amoniac şi întregul proiect va costa aproximativ 415 mil. dolari. Acest proiect va fi convenabil din punct de vedere economic, deoarece va furniza căldura reziduală, de la gazeificarea cărbunelui, municipalităţii din Stockholm pentru încălzirea casnică. Construcţia instalaţiei va începe în acest an şi va intra în producţie în anul 1989.

Fertilizer International nr. 211, sept. 1985, p. 6

L.B.

Instalaţia de acid sulfuric a societăţii Fertimex din Mexic a intrat în funcţiune în anul 1985. Instalaţia face parte din proiectul de îngrăşăminte fosfatice de la Lazaro Cordenas, care este planificat să fie construit în două faze, fiecare avînd la bază două instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 198 000 t/an P_2O_5.

Fertilizer International nr. 211, sept. 1985, p. 18

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Tendințe actuale în domeniul bioenergiei (I)

În prezent combustibilii proveniți din biomasă asigură a șaptea parte din consumul de energie al omenirii. Majoritatea bioenergiei obținute se realizează prin combustia directă a lemnului. Ponderea acestei resurse din totalul resurselor energetice mondiale cunoaște un indice de creștere anual mai mare decît indicele de creștere a populației Terrei.
Prin folosirea unor tehnologii de ardere moderne, costul energiei obținute cu ajutorul resurselor bioenergetice a ajuns în unele cazuri mai redus decît cel rezultat prin folosirea altor resurse, ca: țițeiul, gazele naturale, cărbunele sau energia nucleară.
Deși biomasa constituie cea mai veche resursă energetică folosită de omenire, spre sfîrșitul primei jumătăți a acestui secol, în țările dezvoltate, ea a fost în mare măsură înlocuită cu alte resurse energetice (în principal petrolul și gazele naturale) revenirea spre biomasă (resursă regenerabilă) prezentînd interes abia în anii '70 odată cu creșterea prețului țițeiului și a gazelor naturale și a tendinței de epuizare a acestor resurse.
În prezent, importanța reală a biomasei ca resursă energetică este determinată de următoarele considerente:
— jumătate din populația pămîntului utilizează biomasa pentru a-și acoperi circa 90% din necesarul energetic. Această populație trăiește în țări în curs de dezvoltare și consumă biomasă pentru prepararea mîncării și pentru încălzire. În lipsa acestei resurse bioenergetice, o populație de peste 2,3 mrd. locuitori ar fi lipsită de mijloacele elementare de viață;
— media consumului de lemne pe an și locuitor pentru populația menționată este de o tonă;
— în multe țări în curs de dezvoltare, tăiatul lemnelor constituie activitatea integrală a unuia din membrii familiei, pentru acoperirea necesităților ei;
— circa 60% din arborii tăiați pe plan mondial sînt folosiți pentru combustie;
— circa 1 mrd. de locuitori ai Terrei dependenți de utilizarea lemnului ca resursă energetică nu dispun de acesta în cantități suficiente, iar pe măsura trecerii timpului această criză se adîncește, situație ce va crea dificultăți mult mai mari în țările în curs de dezvoltare decît a creat criza petrolului în anii '70 în țările dezvoltate.
Situația se agravează în perspectivă și datorită creșterii populației lumii (de la 1 mrd. în 1890 la 2 mrd. în 1930, 3 mrd. în 1960, 4 mrd. în 1975 și, respectiv, 4,7 mrd. în 1984). Conform studiilor întocmite de Organizația Națiunilor Unite, populația Terrei va crește anual cu 81 mil. locuitori în deceniul opt și cu 88 mil. locuitori în deceniul nouă, astfel încît la nivelul anului 2000 va atinge minim 6,1 mrd. locuitori, ceea ce reprezintă o creștere de 30% față de anul 1984. Cele mai mari sporuri de populație se prevăd a fi atinse în țările în curs de dezvoltare, în care se face din ce în ce mai resimțită criza lemnului. Studiile menționate apreciază că circa 2,8 mrd. locuitori vor avea de suferit din lipsă de lemne.
În această situație, s-a inițiat pe plan mondial o amplă acțiune de refacere și dezvoltare a potențialului actual de resurse bioenergetice, una din căi fiind cea a reîmpăduririi cu specii de pomi superioare din punct de vedere genetic. În paralel, se depun eforturi foarte susținute pentru îmbunătățirea actualelor randamente la folosirea lemnului în scopuri menajere (încălzire și prepararea mîncării). Oportunitatea inițierii unor astfel de cercetări este pe deplin justificată, dacă se ține seama de faptul că randamentele energetice globale rezultate la arderea lemnului prin mijloacele convenționale în scopurile arătate variază între 5 și 10%. Studiile și experiențele efectuate pînă în prezent permit să se întrevadă ca posibilă o dublare a acestor randamente, ceea ce va duce la o reducere cu 50% a cantităților uriașe de lemne folosite pe plan mondial în acest scop.
Paralel, ample studii sînt în curs de desfășurare pentru a folosi și alte resurse energetice nevalorificate, cum este biogazul.
Pînă în anul 1985, în cadrul amplei acțiuni de reîmpădurire pe plan mondial, 50 de state în curs de dezvoltare și dezvoltate, ca Franța, S.U.A., Anglia, Canada au anunțat programe naționale de reîmpădurire pe lungă durată.
Programul de reîmpădurire de cele mai mari dimensiuni se desfășoară în R. P. Chineză, unde în luna octombrie 1981 s-a încheiat o acțiune de împădurire a 3 mil. ha, după ce, anterior, s-au reîmpădurit alte 3,7 mil. ha. În continuare, în cadrul acestui uriaș program, se prevede reîmpădurirea a 1,6 mil. ha în deșertul Gobi, precum și reîmpădurirea a peste 100 mil. ha povîrnișuri neproductive.
Din punct de vedere economic, circa 20 de proiecte naționale de reîmpădurire supuse în anul 1984 aprobării Băncii Mondiale sînt eficiente și au o durată de recuperare a investițiilor convenabilă. În plus, aceste acțiuni aduc beneficii mari mediului înconjurător.
Din estimările făcute de Banca Mondială, rezultă că pe plan mondial (cu excepția R. P. Chineze al cărei program uriaș de reîmpădurire a fost menționat) este necesară reîmpădurirea a 50 mil. ha, acțiune ce implică o investiție estimată la circa 7 mrd. $.
În paralel cu această acțiune de dimensiuni uriașe, pe plan mondial se desfășoară și alte acțiuni de dimensiuni mai mici dar nu de mai mică importanță, pentru valorificarea altor resurse de energie solară. În tot mai multe gospodării rurale s-au amenajat instalații pentru obținerea biogazului, iar resturile menajere ale mai multor orașe sînt valorificate complex pe scară tot mai mare, cu recuperarea metanului ce este folosit drept combustibil.
Pe baza datelor publicate de Consiliul Bioenergetic din S.U.A., 45% din consumul total de energie al țărilor în curs de dezvoltare este asigurat de combustibili solari. Dependența de această resursă variază de la o țară la alta, ea atingînd 95% în Etiopia, Nepal și Tanzania, 85% în Nigeria, Somalia și Sudan, 75% în Bangladesh și Kenya, 65% în Thailanda, 55% în India, 45% în Bolivia și 25% în Brazilia.
În ceea ce privește R. P. Chineză, este de menționat faptul că în afara uriașei acțiuni de reîmpădurire, s-au pus în funcțiune instalații de fermentație anaerobă a biomasei, care acoperă necesarul de resurse energetice a 30 mil. locuitori.
Brazilia a dezvoltat producția de etanol din biomasă, ceea ce a permis ca aproximativ 9,2 mil. autoturisme să ruleze pe șoselele acestei țări cu o benzină ce conține 20% etanol. La acestea se mai adaugă alte 1,044 mil. microbuze ce funcționează cu etanol ce conține 5% apă. În perspectivă, se prevede trecerea pe etanol cu 5% apă a circa 3 000 de camioane.
Producția de etanol a Braziliei a crescut de la 6,207 mrd. l în perioada iunie 1983—iunie 1984 la 7,234 mrd. l în 1984—85 și va atinge 11,164 mrd. l în anul 1985—86.
În Brazilia, se efectuează în prezent cercetări susținute pentru trecerea motoarelor Diesel de la motorină la combustibili cu adaosuri de produse rezultate din prelucrarea biomasei.
În țările dezvoltate, consumul de energie pe locuitor este mai mare decît în țările în curs de dezvoltare iar utilizarea produselor petroliere și a gazelor naturale ca principale resurse energetice este foarte răspîndită. Și în aceste țări există ample preocupări pentru extinderea utilizării biomasei.
Astfel, recent, nouă țări aparținînd Comunității economice vest-europene au întocmit un program comun pentru extinderea utilizării biomasei, astfel ca acesta să acopere 5% din necesarul energetic al acestor țări.
Este de remarcat faptul că Finlanda își acoperă 17% din consumul total de energie din biomasă, Canada 5%, iar S.U.A. 3,5%. În Japonia, s-a întocmit un program de obținere a biomasei din culturi de plante marine, precum și etanolului din materii prime celulozice. Desigur, există încă controverse în domeniul utilizării biomasei în scopuri energetice. Principalele avantaje ale acesteia sînt:
— biomasa este regenerabilă;
— energia este depozitată în biomasă și poate fi utilizată în funcție de necesități;
— biomasa poate fi transformată într-o gamă largă de biocombustibili cu utilizări din ce în ce mai variate;
— un mare număr de biotehnologii au fost puse la punct în ultimii ani pentru a fi aplicate;
— omenirea dispune în prezent de un important potențial biologic și ingineresc în acest domeniu;
— o producție modernă de biomasă creează noi locuri de muncă calificată atît în sectorul de producție propriu-zis, cît și în sectorul producției de utilaje și echipamente;
— bioenergia oferă uneori o soluție atractivă de valorificare a unor deșeuri care poluează puternic mediul înconjurător;

— biocombustibilii rezultaţi sînt în multe cazuri avantajoşi din punct de vedere economic;
— bioenergia obţinută din biomasă nu creează ploi acide şi nici nu duce la creşterea conţinutului de carbon al atmosferei, acesta fiiod preluat de către noua generaţie de plante.
Dezavantajele utilizării biomasei sînt următoarele:
— obţinerea biomasei implică utilizarea unor terenuri, care în unele ţări sînt deficitare;
— uneori, obţinerea biomasei implică utilizarea de îngrăşăminte şi apă, necesare culturilor alimentare sau furajelor;
— costurile antecalculate ale bioenergiei produse nu prezintă încă certitudine, ele depinzînd de randamentele culturilor şi de condiţiile climatice;
— întrucît biomasa conţine multă apă (de obicei peste 50%) ea nu poate fi utilizată drept combustibil la distanţe mari faţă de terenul de cultură;
— producţia de biomasă implică schimbări importante în practicile actuale agricole şi forestiere;
— biomasa este încă mai puţin eficientă în multe cazuri decît hidrocarburile lichide sau gazoase.
Utilizarea neraţională a biomasei, mai ales a pădurilor, poate duce la dezastre ecologice (diminuarea ploilor, înaintarea deşertului, degradarea solului).
Cercetările axate pe obţinerea şi transformarea biomasei în energie sînt deosebit de complexe.
În S.U.A., programele de cercetări guvernamentale au fost restrînse în penultimii doi ani, deşi din consumul total de energie 3,5% rezultă prin valorificarea biomasei. În anul 1983, benzina auto cu adaos de etanol a reprezentat 4% din totalul benzinei consumate. În anul 1983, producţia de etanol de tip combustibil obţinut din cereale a atins 375 mil. gal, din cerealele consumate în acest scop recuperîndu-se proteinele, ce au fost folosite ca adaosuri nutritive în furaje, aşa încît prin fabricarea etanolului valoarea nutritivă a cerealelor destinate furajerii a fost puţin diminuată.
În anul 1982, producţia totală de etanol prin biosinteză a atins în S.U.A. 210 mil. gal, deşi instalaţiile existente nu erau nici pe departe utilizate la capacitate.
De atunci, s-au construit noi instalaţii cu o capacitate totală de 130 mil. gal/an, care au costat peste 1 mrd. $, deşi există cirsa 50 instalaţii care, dintr-un motiv sau altul, nu au funcţionat; 80% din ele dispun de capacităţi de sub 1 mil. gal/an.
Guvernul S.U.A. a iniţiat un program de dezvoltare a industriei de etanol, acordînd credite în valoare de 1,050 mrd. $ pentru ca producţia de etanol să atingă în 1990 circa 8,4 mil. gal, pentru a acoperi 10% din consumul de benzină pentru autoturisme. Aceasta permite scăderea în procente corespunzătoare a consumului de ţiţei destinat fabricării benzinei şi valorificarea în noul combustibil (benzină + etanol) a unor fracţiuni mai greu valorificabile anterior, situaţie în care randamentul în benzină pe tona de ţiţei creşte cu 20%.
Utilizarea etanolului ca adaos la benzine elimină şi problema poluării atmosferei cu tetraetilplumb, care era folosit ca antidetonant. Nu trebuie omis faptul că etanolul are o cifră octanică de 118, mai mare decît mulţi derivaţi din ţiţei.
În prezent, deşi toată această acţiune de valorificare a biomasei trebuie considerată abia la început, în S.U.A. cantitatea de bioenergie este aproape echivalentă cu energia termică generată de instalaţiile termonucleare şi cu energia electrică generată în prezent de centralele hidroelectrice.
Această succintă prezentare a tendinţelor actuale în domeniul bioenergiei nu poate fi încheiată fără enumerarea problemelor pentru care omenirea dispune de suficientă experienţă pentru a fi aplicate în practică, şi anume:
— sisteme de combustie a biomasei lemnoase sub formă de aşchii, despicături, granule, pulberi, mangal, pentru obţinerea aburului;
— sistem de combustie a biomasei lemnoase împreună cu cărbunele;
— amestecuri de combustibili rezultate din biomasă sau mangal cu combustibili lichizi;
— sistem de aşchiere şi de granulare a biomasei lemnoase;
— echipamente de ardere îmbunătăţite cu tiraj controlat, cu randamente termice superioare echipamentelor convenţionale;
— sisteme de fabricare a mangalului mai eficiente şi rapide;
— sisteme de ardere cu catalizatori sau cu combustii secundare, în vederea reducerii mirosului gazelor de ardere şi a depunerilor de creozot, cu randamente termice superioare;
— sisteme de fermentare a monozaharidelor şi a amidonului, ce permit obţinerea prin rafinare a unui alcool etilic anhidru sau cu un conţinut controlat de apă, apt pentru a fi utilizat drept combustibil în motoare;
— sisteme de distilare în trepte care utilizează căldurile reziduale pentru a îmbunătăţi eficienţa termică a întregului proces;
— sisteme noi de deshidratare pentru eliminarea apei din etanol;
— sisteme noi de fermentare anaerobă pentru prelucrarea deşeurilor menajere, de fermă, a borhotului etc.;
— sisteme noi de recuperare a biogazului;
— procedee de gazeificare a biomasei lemnoase pentru obţinerea unor gaze combustibile şi a unor combustibili lichizi;
— procedee de gazeificare a biomasei lemnoase ce permit utilizarea gazelor la alimentarea unor motoare Diesel stabile.
Următoarele tehnologii vor putea fi utilizate în viitorul apropiat:
— gazeificarea biomasei lemnoase pentru a obţine gaze combustibile cu putere calorifică medie sau mare;
— utilizarea de grăsimi şi uleiuri vegetale sau a esterilor metilici sau etilici ai acizilor graşi naturali drept combustibili în turbine cu gaz, în motoare Diesel şi în centrale termice;
— combustia de fracţiuni uşoare rezultate din deşeurile urbane solide;
Tehnologiile următoare necesită o durată mai îndelungată de perfecţionare înainte de a fi utilizate în practică:
— lichefierea directă a biomasei, probabil lemnoase, pentru a produce prin piroliză combustibili lichizi grei;
— sinteza metanolului din biomasă gazeificată;
— conversia materialelor lignocelulozice pe cale enzimatică sau prin hidroliză acidă la zaharuri şi fermentarea acestora la etanol;
— arderea ligninei drept combustibil solid, sau dizolvată într-un solvent în termocentrale;
— obţinerea de hidrocarburi lichide şi de derivaţi ai acestora din diferite specii de plante;
— obţinerea de biomasă acvatică ce poate fi transformată în metan, uleiuri şi alţi biocombustibili;
— conversia biomasei cu ajutorul unor microorganisme cu genom modificat prin transfer genic, constînd din transferul DNA pentru creşterea activităţii specifice;
— obţinerea prin clonare a unor enzime îmbunătăţite pentru obţinerea etanolului prin fermentaţie;
— clonarea bacteriilor folosite în fermentaţie anaerobă pentru obţinerea biogazului;
— obţinerea hidrogenului prin tehnologii similare fotosintezei.
Pentru dezvoltarea bioenergiei pe măsura posibilităţilor reale pe care ştiinţa a început să le creeze, mai este necesar să fie rezolvate următoarele probleme:
— pentru producţia de biomasă este necesară afectarea definitivă a unor terenuri corespunzătoare;
— în cazul culturilor destinate obţinerii energiei, trebuie să se asigure pierderi minime de recoltă, ce sînt provocate fie de boli, fie de dăunători şi antidăunători;
— este necesară îmbunătăţirea condiţiilor de colectare, transport şi depozitare a biomasei punîndu-se la punct echipamente şi tehnologii standardizate;
— trebuie puse la punct mijloacele adecvate pentru alimentarea gazeificatoarelor ce funcţionează sub presiune;
— trebuie depăşite barierele economice legate de costul terenului, al culturilor intensive şi al mecanizării operaţiilor de recoltare şi transport ale biomasei;
— guvernele ţărilor interesate trebuie să mărească subvenţiile necesare activităţii de cercetare şi dezvoltare pentru biocombustibili.
În încheiere ar trebui menţionat şi faptul că o serie de tehnologii folosite în alte domenii au fost adaptate pentru obţinerea bioenergiei. Astfel, tehnologia aplicată creşterii rapide a arborilor destinaţi industriei lemnului a fost adaptată dezvoltării arborilor pentru obţinerea energiei.
Procedeele de obţinere a gazului de sinteză din cărbuni a fost extins la biomasă, în vederea utilizării acesteia la fabricarea metanolului şi a amoniacului. Combustia în pat fluidizat a cărbunilor a fost adaptată şi la combustia biomasei.
Catalizatorii folosiţi pentru asigurarea unei combustii complete a combustibilului la automobile au fost adaptaţi pentru a îmbunătăţi eficienţa echipamentelor de ardere a lemnului şi a reduce cantitatea de lemn nears. Studiile genetice au permis modificarea unor enzime care îmbunătăţesc randamentele de fabricaţie a etanolului şi biogazului.

Internat. Bioenergy Directory Handbook, 1984 M.L.

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei acidului sulfuric în R. P. Chineză

În ultimele patru decenii, industria acidului sulfuric din R. P. Chineză a cunoscut o amplă dezvoltare, această țară ocupînd în prezent, pe plan mondial, locul al treilea, după S.U.A. și Uniunea Sovietică, cu un nivel de producție de circa 8,65 mil. t/an.

Pe baza unui articol elaborat de Departamentul de Îngrășăminte Chimice din Ministerul Industriei Chimice al R.P. Chineze și publicat în revista Sulphur nr. 177/1985, rezultă că, în China, producția de acid sulfuric a început în urmă cu multe decenii.

Înainte de eliberare, producția de acid sulfuric se realiza în cinci întreprinderi la un nivel de circa 180 000 t/an. După eliberare, producția de acid sulfuric s-a dezvoltat foarte rapid, atingînd în anul 1979 7 mil. t, producție ce depășea pentru prima dată producția Japoniei.

În anul 1980, producția de acid sulfuric a R. P. Chineze a atins 7,64 mil. t, iar în anul 1983, 8,65 mil.t.

Circa 60% din producția actuală de acid sulfuric se realizează în regiunile din sud-estul țării, unde se găsesc și cele mai importante zăcăminte de materii prime. Principalul consumator de acid sulfuric este industria îngrășămintelor fosfatice.

Materia primă de bază pentru industria acidului sulfuric din R. P. Chineză o constituie pirita, cu toate că, în ultimii ani, gazele provenite din prăjirea sulfurilor, metalelor neferoase și sulful elementar au căpătat o pondere tot mai mare, așa cum rezultă din tabelul 1, în care se exprimă în % ponderea celor trei materii prime în producția de acid sulfuric în perioada 1957–1982.

Tabelul 1

Anul	Pirite	Sulfuri neferoase	Sulf
1957	93,8	4,4	1,8
1979	71,8	13,1	15,1
1982	70,9	13,1	16,0

Primele instalații de acid sulfuric din China funcționau prin procedeul camerelor de plumb. După anii 1960, acest procedeu a fost înlocuit parțial prin procedeul cu turnuri și parțial prin procedeul de contact. În prezent, numai două instalații cu turnuri sînt în funcțiune, majoritatea producției realizîndu-se prin procedeul de contact, așa cum rezultă din tabelul 2, în care se exprimă în % ponderea celor trei procedee în producția de acid sulfuric totală, în perioada 1957–1982.

Tabelul 2

Anul	Procedeul de contact	Procedeul cu camere de plumb	Procedeul cu turnuri
1957	63,8	9,9	26,3
1964	91,1	2,1	6,8
1970	92,4	—	2,6
1983	98,7	—	1,3

În prezent, industria acidului sulfuric din R. P. Chineză produce toate sorturile de acid necesar economiei ca acid sulfuric tehnic, acid sulfuric pentru acumulatori, acid sulfuric reactiv, oleum etc. De asemenea, se produc și bioxid de sulf și trioxid de sulf lichid.

Datorită dezvoltării rapide a agriculturii și a creșterii inerente a necesarului de îngrășăminte fosfatice, în anii '60 s-au construit, folosind ca materii prime resurse locale, numeroase instalații de acid sulfuric mici, avînd o capacitate de producție de 10 000–40 000 t/an fiecare, în paralel cu instalațiile mari, avînd fiecare o capacitate de producție de 600 000 t/an. În prezent R. P. Chineză dispune de peste 400 de instalații (de capacități diferite) de acid sulfuric.

În paralel cu dezvoltarea producției, s-a inițiat o amplă activitate de cercetare pentru perfecționarea tehnologiilor de fabricație a acidului sulfuric.

În domeniul prăjirii piritelor, la Nanjing s-a pus la punct, încă din anul 1956, o tehnologie proprie de prăjire în pat fluidizat și s-au construit și pus în funcțiune, în același an, cuptoare de prăjire cu pat fluidizat cu o capacitate de prelucrare de 135 t/h pirită. De atunci, această metodă s-a perfecționat și s-a extins la toate instalațiile de acid sulfuric ce folosesc pirite ca materie primă.

Perfecționările aduse cuptoarelor de prăjire în pat fluidizat și experiența acumulată în acest domeniu permit acum să se construiască cuptoare pentru prăjirea piritei sau pentru prăjirea concentratelor de sulfuri ale metalelor neferoase. Cuptoarele realizate permit să se prăjească în pat fluidizat și minereuri ce conțin numai 10% sulf.

Pentru îmbunătățirea operației de prăjire în pat fluidizat și pentru a ușura îmbogățirea în oxid de fier a cenușii rezultate prin prăjirea piritei, Institutul de Cercetări de la Nanjing a pus la punct o tehnologie de prăjire magnetică în care, cu ajutorul unui analizor automat de oxigen (realizat tot de Institut) se obține o alimentare automată autoreglabilă a cuptorului, astfel încît, în timpul prăjirii, atmosfera să fie îndeajuns de oxidantă pentru ca în cenușa colectată magnetic după prăjire, conținutul în ioni de fier bivalent să nu depășească 3,5%. Această tehnologie originală se aplică deja în mai multe instalații de acid sulfuric din R. P. Chineză.

În ceea ce privește prăjirea sulfurilor metalelor neferoase, primele cuptoare cu pat fluidizat au fost puse în funcțiune în anul 1958. În 1966, la Combinatul de Metale Neferoase din Beijing s-au introdus cuptoare cu pat fluidizat pentru prăjirea minereurilor de cupru, cu valorificarea gazelor la fabricarea acidului sulfuric. La Shaoguan, se folosesc astfel de cuptoare la prăjirea de minereuri complexe conținînd plumb și zinc. Extinderea utilizării gazelor reziduale provenite de la prăjirea sulfurilor metalelor neferoase a cunoscut și în R. P. Chineză un ritm foarte accelerat.

Astfel, dacă în anul 1949 cantitatea de acid sulfuric provenită din aceste materii prime nu depășea 1 000 t, în anul 1983, această cantitate depășea 1 mil.t.

Pe linia valorificării marilor zăcăminte de ghips și a fosfoghipsului rezultat ca subprodus de la fabricarea acidului fosforic prin atacul fosfaților cu acid sulfuric, s-au inițiat cercetări privind elaborarea unui procedeu de obținere a acidului sulfuric din ghips. După cercetările efectuate în laborator și în faza pilot, s-a trecut la realizarea unei instalații de acid sulfuric industrială cu capacitate de producție de 300 t/zi în care, ca materie primă, se utilizează fosfoghipsul.

Pe linia valorificării căldurilor de reacție realizate la fabricarea acidului sulfuric, s-au obținut, de asemenea, rezultate importante. Astfel, în timp ce în anii 1958–1960 din cuptoarele de prăjire se recupera căldura sub formă de abur de 4–8 at, în anul 1986 la Nanjing s-a realizat recuperarea căldurii sub formă de abur supraîncălzit la 36 at și la temperatura de 450°C, la nivel de 6 t/h. Cu acest prilej, s-au rezolvat și toate problemele de coroziune și abraziune a recuperatoarelor de căldură.

În anul 1968, la Dalian s-a trecut la obținerea unui abur saturat de 32 at, la nivelul de 8,6 t/h. În prezent, toate instalațiile de acid sulfuric sînt echipate cu recuperatoare de căldură și cu instalații de valorificare a aburului pentru

bţinerea energiei electrice şi a aburului de joasă presiune pentru preîncălzirea apei. Recent, pe această linie, în cadrul complexului de îngrăşăminte fosfatice şi acid sulfuric de la Nanjing s-a montat un turboalternator cu o putere instalată de 600 kW, care produce energie electrică prin valorificarea căldurilor reziduale din instalaţiile de acid sulfuric. Peste jumătate din energia electrică produsă este debitată în exterior.

Realizări importante s-au obţinut şi pe linia purificării gazelor rezultate de la prăjirea sulfurilor. În anumite instalaţii, sînt utilizate electrofiltre care limitează conţinutul în pulberi a gazelor rezultate la sub 0,1 g/Nm^3.

În anul 1956, la instalaţia de acid sulfuric de la Shanghai s-au introdus tuburi Venturi pentru eliminarea prafului şi răcirea gazelor, iar în 1958, s-au introdus şi răcitoare pentru a condensa excesul de umiditate din gaze.

La Nanjing, s-au introdus în anul 1961 turnuri cu talere cu site pentru răcirea şi desprăfuirea gazelor, iar în 1966, la instalaţia de la Jilin s-au introdus, cu bune rezultate, site din policlorură de vinil, în loc de plumb, pentru separarea ceţii. De asemenea, în aceeaşi perioadă, s-a introdus şi spălarea gazelor combinate cu acid sulfuric concentrat. La Shenyang, se folosesc electrofiltre şi filtre cu saci pentru purificarea gazelor.

În domeniul fabricării catalizatorilor de vanadiu, s-au obţinut, de asemenea, realizări importante. În anul 1952, la Nanjing a început fabricarea de catalizatori pe bază de vanadiu ale căror performanţe erau similare cu cele realizate în alte ţări în acea perioadă. În anul 1959, s-a trecut la realizarea unor noi catalizatori în formă de inele care au prezentat o activitate catalitică mai mare şi o pierdere de presiune a gazelor mai mică. În ultimii ani, catalizatori pe bază de vanadiu au fost, în continuare, îmbunătăţiţi, atît prin creşterea activităţii acestora, cît şi prin reducerea pierderilor de presiune a amestecului de gaze ce trec prin stratul de catalizator.

Îmbunătăţiri s-au adus şi la realizarea reactoarelor de contact. În anul 1970, la Dalian s-a trecut la introducerea curgerii radiale la prima şi a doua treaptă de contact, iar în anul 1972, toate treptele de contact au fost trecute pe curgere radială, reducîndu-se pe această cale pierderile de presiune cu circa 75%.

Ample cercetări au fost întreprinse pentru îmbunătăţirea materialelor de umplutură a coloanelor de adsorbţie şi, în special, pentru îmbunătăţirea distribuirii gazelor în interiorul coloanelor. Din cercetările efectuate s-a ajuns la concluzia că corpurile de umplutură arcuite au o suprafaţă de deschidere de 50% din secţiunea coloanelor.

Întrucît în trecut majoritatea acidului sulfuric produs a fost destinat fabricării sulfatului de amoniu, în anii '50, majoritatea instalaţiilor de acid sulfuric au fost amplasate în preajma instalaţiilor de amoniac.

Pe aceste platforme, gazele reziduale conţinînd bioxid de sulf erau spălate cu amoniac, pentru recuperarea acestuia sub formă de sulfat de amoniu. În prezent, instalaţiile de acid sulfuric care folosesc o singură treaptă de cataliză şi o singură treaptă de absorbţie sînt echipate cu scrubere pentru spălarea de două ori cu o soluţie de amoniac a gazelor reziduale, astfel încît conţinutul în bioxid de sulf al gazelor reziduale să nu depăşească 300 p.p.m.

Pentru obţinerea bioxidului de sulf concentrat şi a sulfatului de amoniu concentrat, soluţia amoniacală saturată cu bioxid de sulf este descompusă cu ajutorul acidului sulfuric. Bioxidul de sulf rezultat prin această tehnologie poate fi lichefiat sau reintrodus la fabricarea acidului sulfuric. Şi în prezent multe instalaţii de acid sulfuric sînt echipate cu scrubere pentru purificarea gazelor reziduale.

În ultimii ani, sulfitul de amoniu a început să fie larg utilizat în locul hidroxidului de sodiu în industria hîrtiei, pentru reducerea consumului de hidroxid şi pentru a reduce poluarea mediului înconjurător provocată de leşiile negre ce se evacuează din această fabricaţie.

Pentru satisfacerea necesarului de sulfit de amoniu al industriei celulozei şi hîrtiei, în R. P. Chineză s-a dezvoltat rapid producţia de sulfit de amoniu prin valorificarea bioxidului de sulf din gazele reziduale din instalaţiile de acid sulfuric, prin spălarea acestora cu o soluţie de amoniac. Această metodă permite obţinerea sulfitului de amoniu lichid sau solid.

În anul 1966, la instalaţia de acid sulfuric de la Shanghai s-a introdus procedeul de dublu contact — dublă absorbţie, care, de atunci, s-a extins rapid. Începînd din anii '70, toate instalaţiile noi de acid sulfuric, atît cele mari cît şi cele mijlocii, au introdus acest procedeu, obţinîndu-se astfel un randament de conversie a bioxidului de sulf de 99,7%.

În mai multe centre aglomerate care dispun de instalaţii de acid sulfuric şi la care limitele admise pentru noxe sînt mult restrînse, cum ar fi cazul Beijingului, instalaţiile de acid sulfuric cu dublu contact — dublă absorbţie, sînt echipate pentru spălarea finală a gazelor reziduale cu un scruber cu soluţii alcaline, astfel încît conţinutul în bioxid de sulf rezidual să nu depăşească în gaze 30 p.p.m. În paralel, se studiază absorbţia pe straturi de hidroxid de sodiu şi absorbţia pe cărbune activ, pentru reducerea, în continuare, a noxelor.

Pe linia construcţiei utilajelor destinate instalaţiilor de acid sulfuric, a folosirii unor materiale nemetalice rezistente la coroziune, în industria acidului sulfuric din R. P. Chineză s-au obţinut, de asemenea, realizări importante.

În anii 1965—1966, a început fabricaţia şi utilizarea primelor schimbătoare de căldură confecţionate din grafit impregnant cu răşini sintetice rezistente la coroziune. Aceste utilaje, confecţionate în două mărimi, şi anume, cu o suprafaţă de transfer de 100 m^2 şi de 200 m^2, au început să fie utilizate drept condensatoare de gaze şi răcitoare pentru acidul sulfuric diluat.

În anul 1967, s-a trecut la fabricarea de conducte din răşini sintetice armate cu fibră de sticlă pentru transportul acizilor diluaţi şi pentru confecţionarea echipamentelor folosite la fazele de purificare.

În anul 1965—1966, s-a pus la punct fabricarea unor răcitoare din polifluoretilenă, pentru răcirea acidului sulfuric concentrat. În paralel, s-au introdus pe scară largă conductele din policlorură de vinil pentru transportul gazelor reziduale şi al utilajelor destinate recuperării bioxidului de sulf din aceasta.

Toate măsurile descrise, precum şi încă multe altele, au dus la îmbunătăţirea continuă a randamentelor de fabricaţie şi la reducerea preţului de cost.

Astfel, dacă în anul 1956 consumul mediu de pirită pe tona de acid sulfuric a fost de 1,033 t (362 kg sulf la o pirită cu 35% sulf), în anul 1982 consumul mediu de pirită pe tona de sulf a scăzut la 988 kg (echivalent cu 345,8 kg sulf), randamentul mediu de utilizare a sulfului apropiindu-se de 94,5%. Energia electrică consumată în anul 1982 pe tona de acid sulfuric a fost, în medie, de 88 kWh, din care 62 kWh în instalaţiile pe bază de sulf elementar şi 96,9 kWh în instalaţiile pe bază de pirită.

Sulpbur 177/1985

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Constantele de disociere ale acidului acetic în mediu metanol—apă. Constantele de disociere ale acidului acetic în amestec metanol—apă au fost determinate cu ajutorul celulei

$$Pt,\ H_2(g) \mid \begin{matrix} HOAc(M_1),\ NaOAc(m_2),\ NaCl(m_3) \\ \text{metanol (X), apă (100—X)} \end{matrix} \mid AgCl,\ Ag$$

Măsurătorile s-au făcut la 15, 20, 25, 30 și 35°C, în soluții care conțin 30, 45, 60, 75 și 90% metanol. La orice temperatură, pK_a crește cu concentrația de metanol. Pentru compozițiile studiate, în domeniul de temperatură urmărit, pK_a trece printr-un minim. S-au calculat $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ și ΔC_p^0.

BHATTACHARYYA, D. C., BASU, A. K. și ADITYA, S., J. Ind. Chem. Soc., 61, nr. 11—12, noiem.-dec. 1984, p. 956—959.

T.S.

Volumele molare parțiale ale compușilor tensioactivi în mediu salin concentrat. Au fost determinate volumele molare aparente la patru detergenți cationici $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3Br$ pentru $n = 9, 11, 13$ și 15 în domeniul de concentrații 0,5—3,5 mol·l^{-1}. Slaba dependență a valorilor volumului molar al detergentului micelizat față de concentrația sării sugerează că interacțiunile între amfifilele însăși și între amfifile și mediu nu sînt modificate de variația concentrației de KCl. Utilizarea rezultatelor anterioare conduce la estimarea volumelor intrinseci ale detergenților micelizați și, în consecință, a volumelor actuale ale fazei micelare în soluție. Astfel au fost determinate volumele molare aparente ale bromurii de dodeciltrimetilamoniu și ale dodecilsulfatului de sodiu în amestecuri apă—NaCl, care au permis confirmarea comportării disimetrice a anionilor și cationilor în mediu salin concentrat.

BOUGUERRA, S., BAHRI, H. și LETELLIER, P., Can. J. Chem., 63, nr. 9, sept. 1985, p. 2476—2481.

T.S.

Despre caracterizarea oxizilor și sticlelor prin spectroscopie în IR. Pentru caracterizarea spectroscopică în IR a oxizilor și sticlelor trebuie determinate funcțiile optice și dielectrice din spectrele de transmisie și reflexie măsurate. O posibilitate constă în calculul acestor funcțiuni dintr-un spectru de transmisie sau reflexie, printr-o transformare Kramers-Kronig. Realizarea practică a transformării necesită un tratament special al valorilor de ordonate active la limitele de integrare. O parametrizare a curbelor ε_2 este posibilă numai la corpuri solide bine cristalizate cu funcții ale profilelor de benzi pentru oscilatori armonici amortizați. La sticle, profilele de benzi Gauss-Cauchy permit o adaptare mai bună.

HOBERT, H., DUNKEN, H. H., STEPHANOWITZ, R. și MARX, R., Z. Chem., 25, nr. 10, oct. 1985, p. 358—361.

A.W.

Variația vîscozității soluțiilor diluate ale electroliților tari. În publicații anterioare s-a arătat că constanta K din teoria Debye-Hückel necesită modificări. O expresie modificată a constantei, notată K_m, a fost dedusă prin includerea diametrului ionic efectiv. În domeniul concentrației unei soluții de electrolit în care diametrul ionic efectiv rămîne constant, K_m variază cu rădăcina cubică a concentrației. Folosind constanta modificată s-a stabilit o ecuație care poate reda satisfăcător variația vîscozității soluțiilor electroliților tari cu concentrația lor pînă la circa 0,1 M. Ecuația indică posibilitatea determinării diametrului ionic efectiv din măsurătorile de vîscozitate ale soluțiilor de electroliți tari.

GHOSH, B. N., J. Ind. Chem. Soc., 62, nr. 3, mart. 1985, p. 189—191.

T.S.

Solubilitatea $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ în soluții diluate de acid sulfuric. În procesul de prelucrare cu H_2SO_4 a mineralelor de calciu se formează diferite modificări ale $CaSO_4 \cdot nH_4O$, care se pot depune pe pereții aparatelor tehnologice, conducte, schimbătoare de căldură ș.a. În vederea combaterii fenomenelor de încrustare, s-a cercetat solubilitatea gipsului în soluții diluate de (0—0,255 mol/l) H_2SO_4, la temperaturi de 298, 323, 348, și 363 K. S-a efectuat calculul stărilor de echilibru în sistemul studiat.

HAVSKI, N. N., LOPATINA, G. I. și SCERBILIN, V. B., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 28, nr. 8, aug. 1985, p. 110—111.

G.G.

Influența propanolului asupra unghiului de contact în sistemul grafit/film de *n*-alcan-bulă de aer-soluție. S-au făcut determinări ale unghiului de contact în sistemul grafit/film de hidrocarburi-bulă de aer—soluție apoasă de propanol. Au fost testate filme de hexan, decan și hexadecan în soluții de propanol la concentrații de 0—300 mg/dm^3. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele calculate din ecuația GGFY (Good-Girifalco-Fowkes-Young) modificată. Pe baza studiilor și calculelor efectuate s-a stabilit că lichidele polare și nepolare modifică considerabil umectabilitatea grafitului hidrofob, cu energia mare. Umectabilitatea depinde de grosimea și natura filmului lichid nepolar pe suprafața grafitului și de concentrația soluțiilor de lichide polare. S-a sugerat de asemenea că, în prezență de lichid polar (propanol), la interfața grafit/film de hidrocarbură-soluție, apar interacțiuni polare între moleculele de alcool adsorbite pe interfață și moleculele de apă.

JAŃCZUK, B., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 3, 31 oct. 1985, p. 245—254.

A.W.

Date noi cu privire la diagramele de echilibru ale sistemelor $NaF-AlF_3-CaF_2$ și $NaF-AlF_3-MgF_2$. Electrolitul industrial pe bază de alumină-criolită, folosit pentru producerea aluminiului, conține fluoruri de calciu și magneziu, provenind fie din oxizii corespunzători conținuți în materiile prime, fie din adaosurile practicate în celule, în vederea condiționării electrolitului. Studiul sistemelor ternare $NaF-AlF_3-CaF_2$ și $NaF-AlF_3-MgF_2$ a dus la delimitarea cîmpurilor de cristalizare a constituenților sistemelor, precum și a domeniilor de formare și stabilitate a compușilor $NaAlF_4$, $NaMgAlF_6$, Na_2MgAlF_7. Au fost determinate punctele eutectice și peritectice în sistemele cercetate.

ANUFRIEVA, N. I., BALAȘOVA, Z. N., BARANOVA, L. S. și VERETINSKI, V. N., Țvet. Metalli, nr. 8, aug. 1985, p. 66—71.

G.G.

Adsorbția fenolului din soluțiile lui apoase pe negru de fum modificat la suprafață. II. Influența structurii chimice a suprafeței carbonului asupra adsorbției fenolului. Carbonul activat, obținut prin metode uzuale, conține cantități considerabile de oxigen chimisorbit pe suprafață, ceea ce afectează proprietățile lui adsorbtive. Autorii au studiat influența unor compuși cu oxigen de pe suprafața carbonului asupra adsorbției de compuși organici, folosind în acest scop drept adsorbant tipuri speciale de negru de fum: negru de fum cu conductibilitate electronică tratat cu acid azotic, peroxid de hidrogen, aer uscat sau hidrogen, aceste probe avînd aria suprafeței și volumul porilor identice, cu excepția probei tratate cu acid azotic. Cantitatea de fenol adsorbit pe formele modificate ale negrului de fum a fost măsurată în stare gazoasă și în soluție apoasă. S-a constatat că în timpul adsorbției în fază apoasă, cantitatea de fenol adsorbit crește odată cu descreșterea numărului de compuși cu oxigen de la suprafața probei de carbon, pe cînd în timpul adsorbției în fază gazoasă, cantitatea de fenol adsorbit descrește odată cu descreșterea numărului de compuși cu oxigen de pe suprafață. Se consideră că în cazul adsorbției în fază gazoasă au loc interacțiuni între centrele hidrofobe de pe suprafața carbonului și grupele hidrofobe ale fenolului, cît și între grupele funcționale de pe suprafață și grupele hidrofile ale fenolului. În cazul adsorbției în fază apoasă, are loc o adsorbție com-

petitivă a fenolului cu a moleculelor de apă, acestea din urmă adsorbînd selectiv grupele funcţionale de pe suprafaţa carbonului. Caracterul adsorbtiv al diverselor tipuri de negru de fum s-a găsit a fi dependent de compuşii cu oxigen de pe suprafaţă, în special de anhidride carboxilice şi de grupele carboxil care apar ca lactone. Se conclude că negrul de fum tratat cu hidrogen manifestă o excelentă adsorbabilitate în adsorbţia în fază apoasă, însă, cînd este tratat cu agenţi oxidanţi mai puternici, el manifestă o mai bună adsorbilitate în adsorbţia fenolului în fază gazoasă.

ASAKAWA, T., OGINO, K. şi YAMABE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 7, iul. 1985, p. 2009—2014.

E.B.

Potenţiale standard ale electrodului de argint—bromură de argint şi cantităţi termodinamice ale acidului bromhidric în amestecuri de 90 şi 95 procente de masă de 2-metil-1-propanol + apă. S-a măsurat f.e.m. a celulei Pt (sau Pd), $H_2(g)$/HBr (m), amestec 90 şi 95% de masă de 2-metil-1-propanol + apă/AgBr, Ag, la 288,15, 298,15 şi 308,15 K în domeniul molalităţii HBr de 0,003—0,1 mol.kg^{-1}. Aceste date, împreună cu valorile constantei de disociere a perechii de ioni $H^+—Br^-$ au fost utilizate pentru a determina f.e.m. standard a celulei la fiecare temperatură. Constantele de disociere ale perechii de ioni $H^+—Br^-$ au fost determinate pe baza măsurătorilor de conductivitate. F.e.m. standard ale celulei au fost utilizate spre a calcula cantităţile termodinamice standard pentru reacţia celulei, coeficienţii de activitate medii ai HBr şi cantităţile termodinamice standard pentru transferul HBr din apă în solvenţii micşti examinaţi. Cantităţile termodinamice standard pentru reacţia de asociere au fost calculate din constantele de asociere ionică, care sînt valori reciproce ale constantelor de disociere a perechii de ioni. Cantităţile termodinamice standard ale transferului sînt comparate cu cele ale altor amestecuri de apă-alcool, iar cele ale reacţiei de asociere sînt comparate cu valorile prevăzute teoretic.

TOMINIĆ, I. şi MEKJAVIĆ, I., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 3, 31 oct. 1985, p. 305—314.

A.W.

Cu privire la cintetica adsorbţiei fenolilor pe cărbuni activi. Au fost efectuate măsurători pentru stabilirea cineticii de adsorbţie în cazul a şase sisteme adsorbtiv-adsorbant, folosind ca adsorbtivi fenol, *p*-clorfenol şi *p*-nitrofenol, iar ca adsorbanţi, două tipuri de cărbune activ, cu suprafaţa specifică (stabilită după metoda BET) de circa 700, respectiv circa 900 m^{2}g^{-1}. Pentru evaluarea măsurătorilor s-a folosit o metodă propusă de Hand, Crittenden şi Thacker) care se bazează pe premisele: numai difuziunea prin suprafaţă este determinantă de viteză, difuziunea prin film putînd fi neglijată; este valabilă relaţia pentru izoterma de adsorbţie a lui Freundlich; concentraţia la echilibru obţinută în experimentul cinetic este exact jumătatea din concentraţia iniţială; coeficientul de difuziune prin suprafaţă este constant; iniţial, adsorbantul este neîncărcat. Din curbele cinetice obţinute au fost calculaţi coeficienţii de difuziune D_s. S-a stabilit o puternică dependenţă dintre D_s şi concentraţia iniţială. Această dependenţă de concentraţie poate fi reprezentată printr-o relaţie exponenţială între D_s şi cantitatea adsorbită. Se discută această relaţie în comparaţie cu o relaţie similară propusă de alţi cercetători.

WORCH, E. şi ZAPKE, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 9, sept. 1985, p. 375—378.

E.B.

Cinetica procesului de formare a fluorurii acide de sodiu. Reacţia $NaF + HF \rightleftarrows NaHF_2$ prezintă interes practic, deoarece intervine în procesul de sinteză a criolitei şi a fluorurii de aluminiu. S-a stabilit că reacţia arătată este reversibilă, de ordinul unu, viteza de reacţie fiind condiţionată de concentraţia soluţiei de acid fluorhidric. A fost determinată constanta vitezei de reacţie la temperatura de 30°C.

TROIAN, I. V., RIABIN, V. A., TIMOŞENKO, A. I. ş.a., Tvet. Metalli, nr. 8, aug. 1985, p. 71—73.

G.G.

Cercetări cinetice asupra sistemului de reacţie $Al(OH)_3—AlF_3—HF—H_2O$. Valorificarea în industrie a gazelor reziduale ce conţin acid fluorhidric, provenite de la diferite procese, corespunde unor înalte exigenţe economice şi ecologice. În studiul lor, autorii se ocupă în special cu cintetica procesului de absorbţie/reacţie a HF cu absorbanţi ce conţin aluminiu, chiar în prezenţă de SO_2. În soluţie apoasă, acidul fluorhidric reacţionează cu hidrargirit: $Al^{3+} + 3\,HF + 3\,OH^- \rightleftarrows AlF_3(H_2O)_3$, ordinul de reacţie fiind 0,5. În prezenţa unei cantităţi nereacţionate de HF, are loc apoi reacţia de schimb de ioni fluorură: $AlF_3(H_2O)_3 + nHF \rightleftarrows (AlF_{3+n}(H_2O)_{3-n})^{n-} + nH_2O$. Energia de activare scade puternic cu creşterea raportului F/Al. Aceasta explică şi dependenţa vitezei de dizolvare a hidrargiritului de excesul de HF, respectiv de raportul F/Al din acidul fluoaluminic folosit pentru dizolvarea hidrargilitului. Stabilirea rapidă a echilibrului între HF şi complecşii de Al—F pentru $F \geqslant 3$ indică condiţii favorabile pentru absorbţia acidului fluorhidric gazos în soluţiile apoase de acizi fluoaluminici.

HEINZ, D., EWERT, G., KELLER, U., MELCHER, E. şi ENGELMANN, CH., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 9, sept. 1985, p. 381—384.

E.B.

Bromatul de potasiu ca agent oxidant. S-au efectuat studii cinetice asupra oxidării diolilor cu ionul bromat în soluţii de acid sulfuric şi acid percloric cu tăria ionică de 1 mol dm^{-3}. S-a constatat că reacţia are o dependenţă de ordinul unu faţă de concentraţia Br(V); viteza de reacţie este accelerată de aciditate. Reacţiile care au loc în amestecuri acid acetic—apă indică faptul că cinetica este influenţată de constanta dielectrică. Mecanismul de reacţie propus presupune formarea unui intermediar din oxidantul protonat ($HBrO_3$, $k_1 = 0{,}51$ l. mol^{-1}; H_2BrO_3, $k_3 = 0{,}20$ l^{2}mol^{-2}) şi o moleculă de diol, care se descompune pentru a da produse identificabile. Sînt discutaţi parametrii termodinamici observaţi.

REDDY, CH. S. şi SUNDARAM, E. V., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 2, febr. 1985, p. 112—117.

T.S.

Cinetica şi mecanismul oxidării acidului tartric. Oxidarea cu bromat a acidului dextro- şi mezo-tartric a fost efectuată în mediu de acid acetic apos conţinînd acetat de mercur II şi acid sulfuric sau acid percloric, în domeniul de temperatură 30—60°C. Reacţia prezintă o dependenţă de ordinul întîi faţă de bromat şi substrat şi dovedeşte că nu se formează complecşi stabili între oxidant şi substrat. Reacţiile sînt catalizate de mediul acid. Absenţa participării moleculelor de apă în mecanism este indicată şi discutată folosind criteriul Hammett şi Bunett. Descreşterea constantei dielectrice a mediului măreşte viteza de reacţie. Se propune un mecanism probabil al reacţiei şi se calculează parametrii termodinamici.

REDDY, CH. S. şi SUNDARAM, E. V., J. Ind. Chem. Soc., 62, nr. 3, mart. 1985, p. 209—212.

T.S.

Aspecte cientice ale procesului de dezagregare a gibbsitului în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu. În scopul studierii cineticii şi mecanismului de reacţie, au fost efectuate dezagregări de laborator ale mineralului gibbsit produs industrial ($\gamma—Al(OH)_3$) în soluţii apoase conţinînd un exces de hidroxid de sodiu. Au fost variate temperatura de reacţie, durata şi concentraţia bazei. Din rezultatele obţinute s-au tras următoarele concluzii: procesul de dezagregare are loc după o ecuaţie cinetică de ordinul unu; valoarea calculată pentru parametrul *n* din ecuaţia lui Kazeev este $0{,}98 \pm 0{,}08$, ceea ce arată că reacţia de dezagregare decurge în domeniul cinetic; viteza de reacţie se dublează la o creştere cu 10°C a temperaturii, în domeniul de concentraţie a bazei de 145,70—224,75 g Na_2O/dm^3; ecuaţia Arrhenius corespunzătoare are forma: $k = 8{,}72.10^7 \exp(-74990\ J\ mol^{-1}/RT)$.

PERIĆ, J., KRSTULOVIĆ, R. şi FERIĆ, T., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 3, 31 oct. 1985, p. 255—264.

A.W.

Descompunerea eterogenă, fotocatalitică, a fenolului pe pulbere de TiO_2. A fost studiată descompunerea fotocatalitică a fenolului în suspensii apoase, oxigenate, de diverse pulberi semiconductoare. Dintre semiconductorii investigaţi, cel mai satisfăcător din punctul de vedere al activităţii catalitice şi al stabilităţii s-a dovedit a fi anastazul (TiO_2) uşor redus. A fost urmărită dependenţa vitezei de reacţie de *p*H, de presiunea parţială a oxigenului şi de un adaos de Cu^{2+}. De asemenea a fost urmărită viteza de consumare a O_2 şi variaţia concentraţiei de H_2O_2 în timpul reacţiei, în vederea lămuririi etapei iniţiale a fotocatalizei. Ca produse iniţiale ale reacţiei au fost identificate hidrochinona, pirocatechina, 1,2,4-benzentriol, pirogalolul şi 2-hidroxi-1,4-benzochinona. Ele suferă apoi o oxidare fotocatalitică ducînd la produse intermediare foarte polare, cum sînt acizii carboxilici şi aldehidele. În final se formează CO_2 şi H_2O. Se propune o schemă de reacţie care cuprinde radicali hidroxil ca specii reactive reale. Aceşti radicali hidroxil provin nu numai pe calea unor goluri electronice, ci şi prin H_2O_2 format din ionii superoxid, O_2^-, produşi prin captare de electron de la oxigenul adsorbit. A fost studiată de asemenea descompunerea fotocatalitică a fenolului sub iradiere solară.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H. TANAKA, M. şi ITAYA, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 2015—2022.

E.B.

Cercetări asupra unor catalizatori metalici. XLI. Cu privire la influenţa unui tratament cu clor asupra stării de dispersare şi activităţii catalitice ale catalizatorilor de Pt-Ir/Al_2O_3. Catalizatorii de reformare de tipul Pt-Me/Al_2O_3 (Me: de exemplu Re, Ir) suferă în timpul funcţionării o dezactivare, cauzată mai ales de sinterizarea componentelor metalice, depunerea de compuşi bogaţi în carbon pe suprafaţa catalizatorului, micşorarea acidităţii suportului, contactarea suportului, cît şi de obturarea porilor, ceea ce conduce la necesitatea unei regenerări şi reactivări ale catalizatorilor după un timp de funcţionare. Pentru această din urmă etapă, la catalizatorii de Pt/Al_2O_3 s-a dovedit eficace un tratament cu clor, respectiv cu compuşi cu clor, în combinaţie cu oxigen al catalizatorilor uzaţi. În lucrarea de faţă, se cercetează ce influenţă are un tratament cu clor asupra stării de dispersare şi asupra activităţii/selectivităţii unor catalizatori — de Pt—IrAl_2O_3 iniţial lipsiţi de clor. Pentru cercetări comparative s-au folosit şi probe cu conţinut de clor. S-a constatat că un tratament termic al catalizatorilor Pt—Ir/Al_2O_3 cauzează odată cu creşterea temperaturii, atît la probe fără clor cît şi la probe cu clor, o intensificare a dispersiei metalelor. Peste 400°C, prezenţa clorului în probe, practic nu influenţează dispersia rezultată. Clorurarea probelor lipsite de clor produce de asemenea o creştere a stării de dispersie. Activitatea catalitică a probelor cu clor la dehidrogenarea ciclohexanului cît şi la dehidrociclizarea *n*-heptanului este determinată în esenţă de starea de dispersie. Cu creşterea conţinutului de clor, catalizatorii de Pt/Al_2O_3 şi Pt—Ir/Al_2O_3 conduc la o mărire a randamentelor în toluen şi izomeri (conversia *n*-heptanului) şi la o intensificare a selectivităţii la formarea de compuşi aromatici (ciclotrimerizarea etilenei). În concluzie: catalizatorii activi, pe lîngă o stare de dispersie satisfăcătoare, trebuie să dispună şi de o aciditate optimă a suportului, exprimată prin conţinutul de clor. O anumită importanţă prezintă şi activitatea la hidrogenoliză

BIRKE, P., ENGELS, S., GROSSMANN, TH., WALTER, R., WILDE, M., BRAGIN, O. V., VASINA, BRAŽENSK T. V. şi PREOBRAZENSKIJ, A. V., Chem. Tech (Leipzig), **37**, nr 9, sept 1985, p 378—381.

E.B.

Oxidarea catalitică a propenului pînă la acroleină. A fost determinată compoziţia optimă a unui catalizator multicomponent folosit în procesul de oxidare a propenului pînă la acroleină. S-a pornit de la catalizatorul industrial de compoziţia $Mo_{12}Co_4Fe_1Bi_{0,95}K_{0,06}$, care a fost optimizat prin introducere de nichel (s-a variat în încercări succesive raportul Co/Ni) şi prin mărirea conţinutului de potasiu. Rezultate optime s-au obţinut cu catalizatorul de compoziţia $Mo_{12}Co_3Ni_1Fe_1Bi_{0,95}K_{0,08}$, care asigură desfăşurarea procesului de oxidare cu randamente bune, după un număr minim de cicluri.

SVACHULA, J., TICHY, J. şi MACHEK, J., Chem Prům., 35(60), nr. 7, iul. 1985, p 354—357.

G.G.

Enzime imobilizate — Preparare şi caracterizare. După o sumară prezentare a principalilor factori, care condiţionează proprietăţile catalitice specifice ale enzimelor, se scot în evidenţă probleme apărute la trecerea de la enzime solubile la cele imobilizate. Sînt expuse influenţa chimică şi fizică a matricei-suport asupra proprietăţilor funcţionale ale proteinei enzimatice şi interacţiunile suportului cu mediul şi cu substratul; se tratează importanţa proceselor de transport controlate de difuziune pentru cinetica catalizei enzimatice. În legătură cu cele precedente, se analizează particularităţile denaturării termice a enzimelor imobilizate, ca unul din principalii parametri ai stabilităţii operaţionale a reactoarelor enzimatice tehnice şi se descrie un procedeu, cu ajutorul căruia este posibilă adaptarea dirijată a unei matrice-suport sintetice, prin intermediul metodelor statistice ale adaptării de sisteme, la proprietăţile specifice ale enzimelor.

SCHELLENBERGER, A. şi ULBRICH, R., Z. Chem., **25**, nr. 10, oct. 1985, p. 349—357.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia complecşilor cianici ai aurului cu ajutorul schimbului anionic. În tehnologia de depunere electrochimică a aurului, ca şi în procesele de aurire galvanică, apare complexul $Au(CN)_2^-$. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică de dozare a aurului, bazată pe extracţia acestuia cu săruri cuaternare de amoniu. Extracţia aurului s-a efectuat cu un anionit lichid, format dintr-un amestec de picrat şi α — dinitrofenoxid şi trihexiloctadecilamoniu, la un raport al fazelor lichide 1 : 1, la temperatura de 293 ± 0,5 K.

BOROVSKI, E. S., RAHMANKO, E. M. şi TÎGANOV, A. R., J. Neorg. Him., 30, nr. 8, aug. 1985, p. 2043—2046.

G.G.

Metodă rapidă de determinare a concentraţiei de NO_x în gazele reziduale din fabricile de acid azotic. A fost pusă la punct o metodă analitică îmbunătăţită de dozare a oxizilor de azot din gazele reziduale. Metoda propusă constă în oxidarea oxizilor inferiori de azot pînă la NO_2, urmată de absorbţia NO_2 într-o soluţie de NaOH şi de titrarea acesteia cu o soluţie de HCl. Metoda este simplă, rapidă şi precisă, însă nu poate fi utilizată în cazul prezenţei în gazele reziduale a altor impurităţi cu caracter acid sau bazic (SO_2, NH_3).

KRUPA, Z., GWOJDZINSKA, G. şi NOWAKOWSKI, L., Przem. Chem., 64, nr. 4, apr. 1985, p. 198—200.

G.G.

Determinarea plumbului prin polarografie pulsatorie diferenţială folosind o coprecipitare cu hidroxid de hafniu. Autorii au investigat un nou colector pentru plumb şi au stabilit că hafniul se comportă excelent pentru acest rol. Articolul descrie condiţiile fundamentale pentru colectarea unor urme de plumb prin coprecipitare cu hidroxid de hafniu şi determinare prin polarografie pulsatorie diferenţială a plumbului. Metoda propusă este următoarea: La soluţia probei (100—500 cm^3), conţinînd 2,5—1250 μg Pb, se adaugă 5 mg Hf şi se potriveşte valoarea *p*H-ului la circa 10, cu ajutorul amoniacului apos 1 : 1. După zece minute de şedere, precipitatul se filtrează prin filtru de sticlă 3G4, se spală cu soluţia de amoniac *p*H = 10 şi se dizolvă în 2 cm^3 HCl concentrat (luat în două reprize, la circa 5 min interval). După ce soluţia este diluată la 25 cm^3 cu apă distilată şi dezaerată cu N_2 pur, se înregistrează polarograma de la —0,25 la —0,65 V. Plumbul se determină prin înălţimea vîrfului la —0,41 V. A fost urmărită influenţa prezenţei a 23 de diverşi ioni asupra determinării plumbului cu metoda propusă.

UEDA, J. şi KITA, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 7, iul. 1985, p. 1899—1902.

E.B.

Aspectele chimice ale spectroscopiei de luminescenţă. Caracteristicile luminescenţei, instrumente. Această primă parte a unei serii de trei articole tratează dezvoltarea rapidă a spectroscopiei de luminescenţă, importanţa şi domeniile crescînde de utilizare a ei. Pe baza diagramei Term se trec în revistă absorbţia, procesele de dezactivare şi tranziţiile relative legate de luminescenţa moleculară: fluorescenţă, fosforescenţă, fluorescenţă întîrziată: tranziţiile neradiative: conversie internă, încrucişări intersisteme, cît şi fluorescenţa sensibilizată, luminescenţa excimer şi exciplex. Se tratează apoi efectul exterior de atom greu şi reacţiile chimice. Dintre efectele de matrice, se discută interacţiunea acid—bază, efectul Spolschii şi efectul solventului. În încheiere se prezintă construcţia aparatelor servind la măsurarea fluorescenţei, a fosforescenţei şi a chemoluminescenţei şi se enumeră cîteva aparate moderne disponibile în comerţ.

KÁSA, I., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 7, iul. 1985, p. 258—266.

A.W.

Aplicarea spectrometriei moleculare şi atomice în fază vapori. Un atomizor electrotermic, accesoriu comun în spectrometria de absorbţie atomică fără flacără, este utilizat ca sursă de producere a vaporilor atomici şi moleculari. Vaporii pot fi examinaţi continuu folosind diverse tehnici, ca: spectrometria de absorbţie atomică la lungime de undă fixă, spectrometria în IR-transformata Fourier şi spectrometria în UV cu detector cu reţea de diode. Tehnica permite cercetarea produselor solide şi lichide cu examinarea fazei vapori pe un larg domeniu spectral (IR, UV—VI). Sînt ilustrate unele aplicaţii pe diferite probe (produse petroliere, pigmenţi organici şi anorganici, polimeri, cărbuni).

ZERLIA, T. şi TITTARELLI, P., Riv. dei Comb., 39, nr. 7—8, iul.-aug. 1985, p. 193—199.

T.S.

Determinarea spectrofotometrică a acidului oleic. A fost elaborată o nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea acidului oleic, bazată pe reacţia acestuia cu ioni de Cu(II), în prezenţa trietanolaminei în mediu de cloroform. Asociatul ionic format se poate extrage cantitativ cu un solvent organic şi apoi se tratează cu dietilditiocarbaminatul de sodiu, formînd un complex colorat, care se supune la spectrofotometrare la $\lambda = 435$ nm. Metoda s-a verificat prin analizarea acidului oleic în diferite produse, precum şi prin determinarea acestuia în apele reziduale de la flotaţie.

VULTERIN, J., Chem. Prům., 35(60), nr. 7, iul. 1985, p. 363—365.

G.G.

Utilizarea formării de arşină cu tetrahidroborat de sodiu la determinarea spectrofotometrică a conţinutului de arsen în probe de oţel, fier, fosfor, făină de oase, nămol de ape reziduale şi de sol. Autorii au utilizat metoda lor spectrofotometrică cu dietil-ditiocarbamat de argint, bazată pe formarea de arsină cu tetrahidroborat de sodiu, pentru determinarea arsenului la stabilirea conţinutului de As al unor probe de oţel, fier, fosfor, făină de oase, nămol de ape reziduale şi de sol. În cazul probelor de oţel, fier şi fosfor, conţinuturile de As obţinute cu această metodă au fost comparate cu datele unor etaloane standard însoţite de certificate, respectiv cu cele ale altor metode independente, găsindu-se o bună concordanţă. Reproductibilitatea metodei este de $\pm 2-3\%$ la oţeluri, $\pm 4-6\%$ la fonte, iar la făina de oase de $\pm 2-5\%$. În probele de oţel şi fier conţinînd Sb, alături de conţinutul de As, din absorbanţa măsurată la 500 nm, s-a determinat prin calcul şi conţinutul de Sb. În cazul nămolurilor de ape reziduale şi al solurilor, interpretările statistice arată că atît diverşii agenţi de dezagregare cît şi diferitele tratamente se pot utiliza cu o certitudine corespunzătoare. La nămolurile de ape reziduale, în cazul unui conţinut de As raportat la nămolul umed de 3—4 μg/g, reproductibilitatea dezagregării şi a determinării propriu-zise este de $\pm 7-11\%$, iar la probele mai omogene de sol, la un conţinut de As de 6 μg/g, reproductibilitatea dezagregării şi a determinării este de $\pm 6-9\%$.

NEMES-VETÉSSY, ZS., VERES, S., şi CSIKKEL-SZOLNOKI, A., Magy. Kém. Folyóirat 91, nr. 8, aug. 1985, p. 369—373.

A.W.

Determinarea specifică, senzitivă şi indicarea stabilităţii prednisolonului în comprimate prin cromatografie cantitativă pe strat subţire. Se descrie o metodă de cromatografie pe strat subţire cantitativă, simplă, rapidă şi de indicare a stabilităţii, cu referire la exactitate, specialitate, sensitivitate şi precizie. Ca standard de referinţă se utilizează prednisolon MSP. Prednisolonul se separă de excipienţi prin cromatogramă pe strat subţire, care se determină ulterior densitometric cu ajutorul unui calculator. Studiile de extracţie se efectuează adăugînd diferite cantităţi de prednisolon (cuprinse între 25 şi 150%) la o cantitate fixată de amestec placebo corespunzătoare la un comprimat. Extracţia este de 100,4% şi 102% pentru comprimatele de 1,5 şi 5 mg, coeficientul de variaţie de 1,96% şi, respectiv, 1,26% şi sensitivitatea de aproximativ 25 ng. Separarea cromatografică se efectuează pe plăci de silicagel cuantificarea obţinîndu-se cu ajutorul metodei standardului exterior utilizînd suprafeţele picurilor. Eliberarea medicamentului din comprimate poate fi influenţată de o serie de factori. Astfel, cinetica poate fi redată cu o relaţie exprimată prin rădăcina pătrată a timpului, ecuaţie de ordin unu sau ordin zero, sau diferite modele mai complexe. Pentru mecanismele controlate de difuziune (exemplu matricea de comprimat), viteza este invers proporţională cu cantitatea de medicament eliberat, iar viteza calculată prin cinetică de ordinul unu este proporţională cu cantitatea de medicament eliberat.

GAZDIC, Z., MENZEL, K. şi ZULLIGER, H. W., Pharm. Ind. 47, nr. 10, oct. 1985, p. 1090—1098.

M.M.

Rolul ocupat în protecţia mediului ambiant de analitica solului şi a deşeurilor şi direcţiile ei de dezvoltare. Metodele de analiză a solului şi a deşeurilor destinate protecţiei mediului ambiant trebuie să fie selective şi specifice, sensibile, rapide şi economice. Contaminarea solului datorită amplasării deşeurilor este semnificativă, din care cauză este indicat ca pentru analizele de soluri şi deşeuri să se utilizeze pe cît posibil aceeaşi metodă, în vederea unei mai bune comparabilităţi a rezultatelor. Metode elaborate pentru protecţia mediului ambiant prin analize de soluri şi de deşeuri există pentru determinarea macrosubstanţelor nutritive şi a microelementelor, precum şi a unor componente organice (fenol, hidrocarburi aromatice policiclice, pesticide). Metodele de analiză a solurilor sînt în cea mai mare parte standardizate, dar este necesară şi standardizarea metodelor analitice vizînd deşeurile — în primul rînd deşeurile periculoase — şi introducerea pe baza acestora a controlului de calitate, în laboratoarele de analiză a deşeurilor.

HORVÁTH, A. şi GAÁL, S., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 7, iul. 1985, p. 267—274.

A.W

CHIMIE ANORGANICĂ

Conformaţia şi comportarea la coordinare a complecşilor de zinc (II) cu ciclo(L-metionil-L-histidil). Au fost examinate conformaţia şi conportarea la coordinare a ionului $[Zn(CMH)_4]^{2+}$, unde CMH = ciclo (L-metionil-L-histidil, folosind analiza structurii cu ajutorul razelor X, spectre RMN (^1H şi ^{13}C) şi măsurători de mase moleculare. S-a dedus că ionul Zn^{2+} este coordinat tetraedric cu patru atomi N din grupele imigazolil ale resturilor histidil din peptide, distanţa legăturilor Zn-N fiind 2,01 Å. Toate resturile CMH au aceeaşi conformaţie în ceea ce priveşte ciclurile piperazinice şi imidazolinice. Ciclurile imidazolinice sînt îndoite în spatele ciclurilor imidazolinice, în fiecare ligand. Aceeaşi conformaţie au şi dimerii, care se formează

prin legături de hidrogen intramoleculare $-NH \ldots O = C$ între resturi de piperazină, comportîndu-se astfel similar unor liganzi bidentaţi. Constantele de cuplare $\alpha - \beta$ şi conformaţiile catenei laterale pentru CMH şi ionul complex $[Zn(CMH)_4]^{2+}$ în D_2O indică faptul că conformaţiile la CMH şi la complexul cu zinc (II) sînt 67, respectiv 61% pentru forma îndoită, arătînd predominanţa acestei forme în soluţie apoasă. Valorile mai mici obţinute pentru masa moleculară a $[Zn(CMH)_4SO_4] \cdot 2H_2O$ în soluţie sînt mai mici decît valoarea teoretică dată de disocierea acestui ion complex în ion complex monomeric şi ion sulfat, ceea ce sugerează prezenţa unui echilibru disociativ. $[Zn(CMH)_4]^{2+} = [Zn(CMH)_3]^{2+} + CMH = [Zn(CMH)_2]^{3+} + 2CMH = Zn(CMH)]^{4+} + 3CMH$

KOJIMA, Y., HIROTSU, K., YAMASHITA, T. şi MIWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1894—1898.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Caracteristicile complexante ale derivaţilor de 3,4-dihidroxifenil. VIII. Complecşii micsti, cu liganzi conţinînd azot aromatic, ai L-dopa-ei şi ai compuşilor înrudiţi. Autorii au determinat constantele de stabilitate a complecşilor cu liganzi micşti formaţi de L-dopa (= L-3,4-dihidroxi-fenilalanină), L-tirozină, L-fenilalanină şi dopamină cu ionii de cupru (II) şi nichel (II), precum şi cu 2,2'-bipiridil şi 1,10-fenantrolină, servindu-se de *p*H-metrie, la temperatura de 25°C şi la tăria ionică de 0,2 moli/dm^{-2} (KCl). Ei au efectuat măsurători spectrale pe complecşi cu liganzi micşti, în scopul determinării modului de legătură a compusului L-dopa cu proprietăţi ambidentate. S-a pus în evidenţă faptul că, în sistemele ternare de cupru (II) şi nichel (II), modul de legătură (0,0) la L-dopa faţă de atomii donori (N, N) aromatici este deosebit de preferat, aşa încît, la *p*H-ul fiziologic, formarea complecşilor cu liganzi micşti, conţinînd o catenă laterală de aminoacid liber, este cît se poate de accentuată. Autorii au interpretat în lumina chimiei coordinative posibilitatea utilizării terapeutice, pentru tratamentul bolii lui Parkinson, a numeroşi complecşi binari de metal tranziţional-L-dopa şi a unor complecşi ternari formaţi cu diferiţi liganzi B.

KISS, T. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 8, aug. 1985, p. 358—365.

A.W.

Sinteză şi studii asupra protonării unei porfirine tensioactive. S-a realizat sinteza unei porfirine tensioactive care nu a fost substituită în poziţia *mezo*. Studiile spectroscopice demonstrează că protonarea intermoleculară se produce între grupele carboxil ale catenelor laterale şi atomii de azot din centrul porfirinei, conducînd la formarea unui dication porfirinic. În soluţie 5.10^{-5} M în cloroform, 27% din moleculele de porfirină există sub formă de dicationi, aceştia sînt asociaţi cu unele dintre moleculele care rămîn sub formă de baze libere.

RINGUET, M. şi GAGNON, J., Can. J. Chem., **63**, nr. 9, sept. 1985, p. 2420—2424.

T.S.

Produsele de hidroliză ale ortoesterilor ciclici în funcţie de *p*H. S-a studiat hidroliza acidă a ortoesterilor ciclici 1,3-6(R = Me) şi 2 (R = Me şi Et) în funcţie de *p*H. Ortoesterul biciclic 5 produce în principal hidroxi-ester (mai puţin de 5% lactonă) şi acest rezultat este independent de *p*H. Pentru alţi ortoesteri, procentul relativ de produse diferă pentru fiecare caz şi variază cu *p*-Hul. La *p*H $\leqslant$ 3, procentul de lactonă este întotdeauna mai mare decît la *p*H $>$ 3. Aceste rezultate sînt explicate pe baza teoriei stereoelectronice.

DESLONGCHAMPS, P., LESSARD, J. şi NADEAU, Y., Can. J. Chem., **63**, nr. 9, sept. 1985, p. 2485—2492.

T.S.

α, β-Epoxisulfoxizi ca intermediari folositori în sinteze organice. I. O nouă sinteză a dialchilcetonelor şi o sinteză a aldehidelor din cetone prin alungire cu un carbon. α,β-Epoxisulfoxizii se pot obţine cu uşurinţă din 1-cloralchilfenilsulfoxid şi compuşii carbonilici prin intermediul unei clorhidrine. Carbonul β din α,β-eposisulfoxizi este foarte reactiv faţă de benzenselenolat şi dă, ca produse de reacţii, dialchilcetone sau dialchilaldehide, cu randamente excelente, în condiţii blînde. În articol se descrie detaliat sinteza unor dialchilcetone şi sinteza unor aldehide din cetone prin alungire cu un carbon, prin reacţia unor α,β-epoxisulfoxizi cu benzenselenolat de sodiu şi o aplicaţie a acestei metode la sinteza totală a dihidrojasmonei. Prin accesibilitatea materiei prime, simplitatea modului de lucru şi randamentele ridicate ale produselor obţinute, procedura prezentată oferă o cale simplă şi folositoare pentru obţinerea de cetone şi aldehide.

SATOH, T., KANETO, Y., IZAWA, T., SAKATA, K. şi YAMAKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1983—1990.

E.B.

O cale convenabilă la 2-litiu-1,3-butadienă din cloropren prin 2-stanil-1,3-butadienă. Se prezintă o cale convenabilă şi eficientă la obţinerea 2-litiu-1,3-butadienă din cloropren, precum şi cunoştinţe cu privire la gradul de α-regioselectivitate a acestui reactant în reacţii de adiţie la o varietate de grupe carbonil. Reactivul Grignard 1 (preparat din cloropren şi magneziu metalic, în prezenţă de clorură de zinc în tetrahidrofuran uscat) a fost transmetalat cu clortributilstaniu, conducînd la 2-(tributilstanil)-1,3-butadienă 2, cu excelent randament. Tratarea lui 2 cu un echivalent de butillitiu în THF uscat, la −78°C, timp de 0,5 h, conduce la 2-litiu-1,3-butadienă 3, o soluţie roşie, la care s-a adăugat apoi un echivalent de benzaldehidă în THF. Amestecul, lăsat 0,5 h la aceeaşi temperatură, a fost tratat cu o soluţie de clorură de amoniu răcită cu gheaţă şi apoi filtrat printr-o coloană mică cu gel de silice. Produsul crud, obţinut cu randament de 80%, s-a dovedit a fi un amestec de doi alcooli izomeri, anume 2-metilen-3-buten-1-ol (α-aduct) şi 3,4-pentadien-1-ol (γ-aduct). Sînt date rezultatele obţinute din reacţiile lui 3 cu alţi compuşi carbonilici, în aceleaşi condiţii. Metoda prezentată reprezintă o alternativă pentru prepararea lui 3 şi pare mai convenabilă şi eficientă decît procedura Shapiro.

WADA, E., KANEMASA, S., FUJIWARA, I. şi TSUGE, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1942—1945.

E.B.

Rolul raportului volumului dintre faze asupra variaţiei echilibrului în procesele de extracţie. S-a utilizat un model simplificat, generalizat, al procesului de extracţie lichid—lichid, folosit la extragerea tehnologică a metalelor din soluţii şi s-au dedus ecuaţiile care exprimă dependenţa raportului volumului dintre faze asupra variaţiei coeficientului de repartiţie a metalului respectiv în cazul diferitelor tipuri de extracţie, şi anume: extracţie bazată pe reacţii coordinative; de schimb ionic; prin formare de produse de asociaţie. S-a stabilit că raportul dintre faze constituie un factor care exercită o influenţă importantă asupra deplasării echilibrelor de reacţie în procesele de extracţie.

GOLOVANOV, V. I., J. Neorg. Him., **30**, nr. 8, aug. 1985, p. 2047—2052

G.G.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea unor procese plasmochimice efectuate în plasmotroane cu arc, cu inducţie şi cu microunde. Se descrie construcţia plasmotroanelor utilizate în R. P. Polonă în cercetarea unor procese plasmochimice, ca: prelucrarea minereurilor, reducerea oxizilor, piroliza cărbunilor şi a metanului, sinteza oxizilor de azot, obţinerea de pulberi metalice, tratarea superficială a fibrelor sintetice şi de sticlă. Se dau schemele unor aparate. Pe baza datelor experimentale se apreciază că plasmotroanele cu plasmă rotativă au dat rezultate superioare faţă de cele cu plasmă staţionară.

POLLO, I., PAROSA, R., RESZKE, E. s. a., Przem. Chem., **64**, nr. 4, apr. 1985, p. 194—197.

G.G.

Contribuţie la aplicarea unor modele semiempirice de turbulenţă la calcularea fluxurilor în spaţii goale şi umplute. Au fost aplicate relaţii modelare pentru calcularea unor fluxuri bidimensionare, izoterme şi neizoterme, în spaţii dreptunghiulare goale sau cu montaje interne, respectiv cu umplutură de bile. În relaţiile de mişcare şi transport au fost introduşi coeficienţi de turbulenţă şi de frecare. Rezultatele obţinute prin calcule sînt în bună concordanţă cu cele obţinute experimental în spaţii modelare goale sau umplute.

HANEL, B., RICHTER, E., SCHOLZ, R. şi WOLF, P., Chem. Tech., (Leipzig), 37, nr. 9, sept. 1985, p. 369—372.

E.B.

Recuperarea căldurii în coloanele de rectificare. Se prezintă o metodă de calcul pentru determinarea suprafeţei de schimb termic a unui condensator tubular în care se preîncălzeşte şarja de alimentare a unei coloane de rectificare, în condiţii prin care se asigură eficienţa economică maximă a procesului. În schimbătorul de căldură se condensează vaporii din capul coloanei. Prin preîncălzirea şarjei de alimentare, se reduce consumul de abur şi se realizează economii de energie. Investiţiile necesare pentru construcţia condensatorului sînt justificate prin economiile realizate.

BARTON, J. şi EDERER, K., Chem Prům., 35(60), nr. 6, iun. 1985, p. 281—284.

G.G

Electrozi de difuziune pentru hidrogen ca anozi pentru obţinerea metalelor prin electroliză. Procedee electrolitice pentru obţinere de metale din soluţii apoase ale unor săruri ale metalelor respective sînt aplicate mai ales la obţinerea de zinc, cadmiu, cupru şi mangan. Electrolitul se obţine de obicei prin tratarea cu acid sulfuric a unui minereu pretratat termic, apoi este purificat de componente stînjenitoare şi supus electrolizei între electrozi inerţi. Pe exemplul electrolizei zincului este discutat procesul şi căile pentru optimizarea lui energetică, în lumina stadiului actual al tehnicii electrolizei. Se arată că o cale complet nouă constă în înlocuirea anodului de oxigen cu un anod de hidrogen, cu funcţiune de electrod de difuziune de gaz. În acest caz, în loc de dezvoltare de oxigen se produce o oxidare anodică de hidrogen. Tensiunea standard de celulă este 0,76 V. Din diferenţa tensiunilor standard de celulă, la cele două procedee, rezultă un cîştig de tensiune de 1,23 V; totodată are loc şi o micşorare a tensiunii de celulă cu circa 1,6 V, deoarece polarizarea electrodului de hidrogen, în prezenţa unui electrocatalizator stabil, adecvat, poate fi menţinută mult mai joasă decît cea a electrodului de oxigen. Ţinînd seamă de randamentele de curent din practică, rezultă o micşorare a consumului specific de energie electrică de la 3100—3300 kWh/t Zn la 1500—1800 kWh/t Zn, corespunzător unei economisiri de energie electrică de 1 300—1 800 kWh/t Zn.

WIESENER, K. şi SCHNEIDER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 9, sept. 1985, p. 373—375.

E.B.

Proiectarea unor agitatoare industriale. Cerinţele de inginerie chimică şi mecanică cu privire la un agitator sînt atît de specifice astăzi sub aspectul economisirii de energie şi creşterii randamentului încît în general nu se poate vorbi de „un agitator industrial" ci de o transformare a rezolvărilor unor probleme de inginerie chimică. Proiectarea, sub aspectele de inginerie chimică şi mecanică, a devenit un proces foarte complex. Trecerea la o scară superioară „Scale-up") cu P/V = const. şi dimensionarea mecanică a unui agitator nu se mai poate face numai prin momentul de rotaţie. Trebuie să se ţină seama de clasificarea problemelor de agitare ivite în practică în cele cinci sarcini fundamentale corespunzătoare: omogenizarea, suspendarea de solide, dispersarea lichid/lichid, dispersarea gazos/lichid, intensificarea schimbului de căldură. În mod obişnuit, agitatoarele sînt astfel construite încît sînt dezvoltate sisteme modulare care se pot schimba între ele şi sînt adecvate diferitelor condiţii de funcţionare, respectiv condiţiilor locale, de care trebuie să se ţină seamă la confecţionare. Este bine ca procesul de proiectare să fie ajutat de computerizare, deoarece durata de prelucrare este mult micşorată. În plus, agitatoarele proiectate cu ajutorul unui computer au avantajul că pot fi verificate complet de calculator. Programele necesare pentru acest scop sînt relativ simple.

KIPKE, K., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 10, oct. 1985, p. 813—823.

E.B.

O nouă metodă pentru calcularea repartiţiei unor pierderi de producţie în instalaţii industriale. De deosebită importanţă pentru dimensionarea unor tampoane de producţie (depozite, capacităţi interne de rezerve) este cunoaşterea repartiţiei probabilităţii referitoare la pierderile de producţie în instalaţii industriale. În cazul duratelor de fluxuri şi stări staţionare repartizate exponenţial, ale tuturor elementelor de sistem corespunzînd concepţiilor modelare ale lanţurilor Markov omogene, determinarea acestei repartiţii conduce la sisteme de ecuaţii diferenţiale liniare pentru probabilităţi de stare nestaţionare ale procesului. Pentru a putea calcula mărimile de siguranţă ale unei instalaţii cu structură dată este deci necesar să se integreze un asemenea sistem de ecuaţii diferenţiale. În articol se prezintă, pe bază de exemplu, o metodă stabilită pentru acest scop, care se bazează pe o lărgire a schemei Horner. Metoda permite formularea, prin relaţii analitice, a densităţii probabilităţii pierderilor de producţie în instalaţii industriale.

PIETZSCH, W. şi LORENZ, K., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 9, sept. 1985, p. 363—366.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Eliminarea sulfului din pirite cu metanol. Lucrarea propune o nouă metodă pentru recuperarea eficientă a sulfului din minereuri naturale de pirită (95,19% pirită şi 4,63% silice). S-a urmărit în paralel reacţia de eliminare a sulfului prin tratarea cu metanol a unei pirite naturale şi a unei pirite sintetizate în laborator, într-un reactor cu pat fix, în domeniile de temperatură 300—550°C şi 340—550°C. S-au efectuat studii detaliate pentru a stabili influenţa diferitelor variabile ale procesului, cum sînt: dimensiunea particulelor, viteza spaţială, temperatura, presiunea parţială a vaporilor de metanol şi durata de reacţie, asupra eliminării sulfului. În condiţiile considerate optime s-a constatat o eliminare de 57,7% sulf din pirite naturale.

GUPTA, V. P. şi BANERJEE, A. C., J. Indian Chem. Soc., 62, febr. 1985, p. 132—134.

T.S.

Absorbţia molibdenului din diferite soluţii industriale. Soluţiile provenite din producţia molibatului de calciu, molibdatului de amoniu şi o serie de ape reziduale din hidrometalurgia molibdenului mai conţin, în afară de molibden, o serie de elemente însoţitoare, cum sînt: ioni sulfat, azotat, clorură, cupru ş.a. S-a cercetat absorbţia molibdenului din soluţii sărace şi ape reziduale pe un cărbune activ special—semicocsul obţinut din lignit. S-a stabilit că agentul de absorbţie folosit prezintă o bună capacitate de absorbţie, precum şi o selectivitate ridicată faţă de molibden, proprietăţi care nu sînt deranjate de prezenţa impurităţilor însoţitoare.

BEREZA, S. V., LUKONINA, L. A. şi PUSTOTINA, T. M., Ţvet. Metalli, nr. 8, aug. 1985, p. 91—93.

G.G.

Influenţa adaosurilor de polietilenoxid asupra proprietăţilor structurale şi mecanice ale suspensiilor de electrocorindon. În prezent, în vederea reglării caracteristicilor structurale şi mecanice ale sistemelor disperse ce conţin substanţe cu proprietăţi abrazive, se utilizează larg adaosuri de substanţe superficial active, în particular polimeri. S-a cercetat influenţa adaosurilor de polietilenoxid (PEO) asupra caracteristicilor suspensiilor concentrate de

oxid de aluminiu (corindon) şi de dioxid de siliciu. S-a constatat că adaosuri mici de PEO (0,025%) exercită o acţiune de stabilizator şi duc la o reducere importanţă a vîscozităţii suspensiilor, permiţînd producerea unor suspensii tehnice de produse abrazive cu caracteristici superioare.

KRIVOSCEPOV, A. F., SAMUILOVA, L. V. şi FROLOV, I. G., Izv. Vîşşih Ucebn. Zavadenii, Him.i Him. Tehnol., 28, nr. 8, aug. 1985, p. 79—82

G.G.

Cinetica procesului de deshidratare a $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Procesul de dehidratare a $CAHPO_4 \cdot 2H_2O$ este legat de producerea îngrăşămintelor polifosfatice concentrate şi a celor metafosfatice S-a cercetat prin metoda termogravimetrică dehidratarea termică a $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ la încălzire în aer şi în atmosferă de azot şi s-au calculat parametrii cinetici pentru fiecare treaptă de deshidratare în decursul trecerii de la $CaHPO_4$ la $Ca_2P_2O_7$. S-a calculat energia liberă a proceselor arătate, valoarea acesteia constituind un mijloc de control a mecanismului procesului de deshidratare a fosfaţilor.

ZDUKOS, A. T. şi VAIMAKIS, T. H., J. Neorg. Him., 30, nr. 8, aug. 1985, p. 1983—1986.

G.G.

Determinarea proprietăţilor de stocare a îngrăşămintelor granulate în condiţii de laborator. A fost elaborată o metodă de laborator pentru determinarea caracteristicilor de stocare a îngrăşămintelor granulate. Metoda prezintă avantajul că permite stabilirea conuiţiilor de depozitare industrială, folosind pentru testare cantităţi considerabil mai mici de material decît cele utilizate pînă în prezent. Determinările s-au efectuat pe loturi de îngrăşămînt complex NPK—NF 16:16:16, ele putînd fi extinse asupra altor tipuri de îngrăşăminte. Se descrie metodologia de testare şi modul de calcul, pentru transpunerea rezultatelor la depozitele industriale.

SZOCS, L. şi WARADZIN, W., Chem. Prům., 35(60), nr. 6, iun. 1985, p. 290—293.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Descrierea matematică a proceselor de îmbibare a fibrelor textile. Procesul de vopsire cu coloranţi a fibrelor textile constituie un ansamblu de procese fizico-chimice, care decurg concomitent sau succesiv, fiind caracterizate în ansamblul lor atît prin transport de energie cît şi prin transport de material. Sînt analizate rezultatele descrierii matematice şi a metodei de analiză a legilor cinetice de îmbibare a materialelor textile în decursul procesului de vopsire. Sînt date ecuaţiile care descriu procesele cercetate şi care se pot utiliza pentru stabilirea regimului optim de vopsire a textilelor.

TELEGHIN, F. I. şi MELNIKOV, B. I., Izv. Vîşşih Ucebn. Zavadenii, Him., Him. i Tehnol, 28, nr. 8, aug. 1985, p. 101—105.

G.G.

Cercetări privind posibilităţile obţinerii de clei pentru industria hîrtiei din gudron de tal. Cleiul de tal obţinut după saponificarea gudronului de tal în acetonă, separarea nesaponificabilului, uscare şi măcinare corespunde indicilor standard pentru cleiul pulverulent, de culoare închisă. Capacitatea de încleiere a cleiului de tal, precum şi a modificărilor sale (acizii graşi de tal rezultaţi după prelucrare cu colofoniu şi produsele lor modificate) corespunde celei a cleiului de colofoniu. Hîrtia natron obţinută după metodele uzuale, cu adaos de clei de tal şi de modificări ale lui, posedă caracteristicile standard fizice şi mecanice.

VASVAZOVA, P. I., IVANOV, ST. A., VAKRILOVA, M. J. şi ZLATANOV, M. D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111(81), nr. 16, 11 oct. 1985, p. 515—517.

A.W.

Stabilizarea derivaţilor acidului barbituric în soluţii apoase. A fost analizată influenţa solvenţilor neapoşi hidrofili asupra stabilităţii derivaţilor acidului barbituric şi s-a constatat că aceştia scad viteza de hidroliză. Dintre solvenţii neapoşi, hidrofili, au fost testaţi alcoolul etilic, glicerina şi propilenglicolul în privinţa îmbunătăţirii stabilităţii soluţiilor de derivaţi ai acidului barbituric. Rezultatele obţinute scot în evidenţă faptul că, în timp ce alcoolul etilic are cel mai bun efect de stabilizare, glicerina are cel mai scăzut efect. Eficacitatea alcoolilor scade astfel: alcool etilic > propilenglicol > glicerină. Cel mai bun efect de stabilizare a solvenţilor neapoşi hidrofili folosiţi se obţine la utilizarea de alcool etilic 50%. În cazul soluţiilor de fenobarbital, se obţine o stabilitate pe o perioadă de 1,9 ani, la o temperatură de 20°C. Ca urmare a accelerării hidrolizei derivaţilor acidului barbituric, dependentă de temperatură, nu se recomandă o depozitare a acestor soluţii la o temperatură mai mare de 20°C. Cum reiese din rezultatele testărilor, o depozitare a soluţiilor la o temperatură sub 20°C determină creşterea perioadei de stabilizare. În cazul unei soluţii de fenobarbital cu alcool etilic de 50% se poate obţine o prelungire a duratei de stabilizare (de 1,8 ori mai mare), ajungîndu-se la $t_{90\%}$ = =3,4 ori, dacă substanţele sînt depozitate la 15°C, în loc de 20°C. Analizîndu-se soluţiile de fenobarbital în testul de durată lungă se constată că valorile de stabilizare sînt mai mari în cazul celor depozitate la temperatura camerei decît în cazul celor supuse unei stabilizări accelerate. Rezultatele concordă cu cele obţinute în cazul soluţiilor injectabile de fenobarbital 10% care conţin 60% propilenglicol.

THOMA, K. şi STRUVE, M., Pharm. Ind. 47, nr. 10, oct. 1985, p. 1078—1081.

M.M.

Studiul in vitro al unor posibile interacţiuni între carbutamidă şi o serie de agenţi de solubilizare. Avînd în vedere că multe formule de preparare a medicamentelor necesită adaosul de agenţi de solubilizare pentru a schimba solubilitatea componentelor moderat solubile, a fost examinat interacţiunea carbutamidei în soluţie apoasă de uree, polietilenglicol 6000, polisorbaţi 20 şi 80, acid citric, citrat de sodiu şi glicină prin tehnica de solubilizare. Prin studiul efectuat se ajunge la concluzia că: citratul de sodiu are o mare capacitate de solubilizare a carbutamidei iar polisorbaţii posedă un bun efect de solubilizare a acesteia. Rezultate intermediare se obţin cu acid citric, polietilenglicol 6000 şi uree, în timp ce glicina are un efect neglijabil. Cu excepţia cazului cînd se utilizează citrat de sodiu, se observă o creştere liniară a solubilităţii medicamentului în funcţie de cerşterea concentraţiei în agent de solubilizare. Procesul de solubilizare are loc spontan în toate cazurile, ca şi în cel manifestat prin valori de schimb de energie liberă negativă. Efectul temperaturii asupra solubilităţii carbutamidei a fost testat în cazul ureei, polietilenglicolului 6000 şi polisorbaţilor. Valorile pentru entalpie şi entropie au fost determinate pentru sisteme de uree şi polietilenglicol 6000. Într-o serie de cazuri au fost efectuate studii spectrale şi studii ale vitezei de dizolvare.

NAGGAR, V. F., EBIAN, A. R., Pharm. Ind., 47, nr. 10, oct. 1985, p. 1098—1101.

M.M.

Cercetare reologică în domeniul bazelor de unguente. Au fost examinate schimbările de vîscozitate a 190 unguente cu diferite compoziţii în domeniul de temperatură de 20—50°C, ajungîndu-se la concluzia că rezistenţa structurii de gel a unguentelor faţă de influenţe termice este variabilă. Din acest punct de vedere, domeniul este foarte eterogen. Raportul ($\eta 25/\eta 32$), care exprimă schimbarea vîscozităţii, creşte astfel: hidrogeluri < geluri sub formă de emulsii apă/ulei < vaselină < lipogeluri. Consistenţa iniţială, foarte avantajoasă, la temperatura corpului, este menţinută doar la hidrogeluri şi geluri emulsii apă/ulei cu conţinut mare de apă. Dependenţa termică a coeficienţilor de tixotropie trebuie determinată pentru a se stabili care sînt parametrii reologici ce caracterizează cel mai bine aceste sisteme. Energia de activare, calculată din funcţia exponenţială, este parametrul cel mai edificator al structurii, al relaţiilor de legătură.

Se observă că numai funcţiile $\log \eta - 1/T$ a unor probe de unguente reprezentative (hidrogeluri, sisteme de emulsii apă/ulei), în cadrul unui domeniu mai larg de temperatură, sînt liniare, iar energia de activare poate fi determinată numai în cazul unui sistem de acest gen. În cazul tuturor bazelor de unguent fără conţinut de apă şi în cel al gelurilor emulsiei apă/ulei cu conţinut redus de apă, valoarea energiei de activare depinde de temperatură, astfel încît să se modifice odată cu aceasta. În asemenea cazuri pot fi determinate trei valori (starea gelului, domeniul de temperatură la topire, starea topită), între care există o diferenţă de ordin de mărime. Energia de activare a gelurilor emulsie ulei/apă este nedeterminabilă, funcţia $\log \eta - 1/T$ în acest caz depăşind o valoare maximă. Pentru caracterizarea comportării structurii gelului faţă de influenţa termică, se consideră ideală, dînd o informaţie foarte practică, cota valorilor vîscozităţii determinată la 25°C şi 32°C. Modificarea este caracterizată şi de tangenta de direcţie a intervalului liniar a funcţiei $\eta - 1/T$, ultima fiind în concordanţă cu valoarea cotei de vîscozitate. Din analizele de corelaţie şi regresie ale valorilor măsurate (cota de vîscozitate) şi calculate (tangenta de direcţie) rezultă un coeficient de corelaţie $r = 0{,}96$ şi o regresie liniară. Concordanţa tipică dintre datele calculate şi cele măsurate reliefează utilitatea datelor măsurate.

EROS, I. şi KEDVESSY, G., Pharm. Ind. 47, nr. 7, iul. 1985, p. 777—781.

M.M.

Îmbunătăţirea eliberării Diflunisalului din comprimate, prin metode galenice. Avînd în vedere că, în legătură cu caracteristicele de hidrofobicitate, medicamentul Diflunisal prezintă o distinctă dependenţă a solubilităţii în funcţie de *p*H, se încearcă o îmbunătăţire a acesteia p in metode galenice. Una din metode constă în transformarea materialului cristalin într-un produs foarte dispersat printr-un procedeu de sprayere. Diflunisal poate fi împiedicat să cristalizeze pe perioade mai lungi, prin adaosuri de coloizi, cum ar fi: metilceluloza, polivinilpirolidona şi alte substanţe asemănătoare. Produsul se determină prin difracţie cu raze X, ca atare sau în amestec cu auxiliarii menţionaţi, folosiţi în diferite proporţii. Chiar dacă nu are loc o inhibare totală a cristalizării, la adaosuri de auxiliari în cantităţi mici se obţin totuşi soluţii suprasaturate. La dizolvarea de Diflunisal în soluţie tampon de $pH = 4$ se constată că, în cazul cînd nu se utilizează substanţe superficial active, creşterea concentraţiilor este determinată de hidrofobicitatea acestuia, ajungîndu-se la o soluţie saturată după circa 60 min. Dacă se foloseşte o soluţie 0,05% de polisorbat 20, chiar în cantităţi mici, are loc o creştere bruscă a concentraţiei fără însă a se influenţa solubilitatea finală. Analizîndu-se comparativ reprezentarea grafică a Diflunisalului pur, sprayat ca atare şi cu adaos de 20% metilceluloză, se ajunge la concluzia că: prin procedeul de sprayere fără adaosuri de auxiliari, deşi iniţial se obţine o creştere bruscă a concentraţiei (12 mg/100 ml, comparativ cu 7 mg/100 ml), aceasta scade ulterior la valoarea substanţei cristaline; în cazul sprayerii cu adaos de 20% metilceluloză se obţine o solubilitate finală de circa 14 mg/100 ml, care se menţine timp îndelungat fără a se observa o separare a cristalelor. Cea mai potrivită substanţă auxiliară, în scopul propus, se consideră a fi metilceluloza cu grad mic de vîscozitate şi masă moleculară medie de 15 000.

NÜRNBERG, E. şi OECHSLEIN, W., Pharm. Ind. 47, nr. 7, iul. 1985, p. 769—772.

M.M.

PETROCHIMIE

Eter-sulfonaţi de alcooli graşi pentru extracţia terţiară a ţiţeiului. Se descriu sinteze şi posibilităţi de utilizare ale etersulfonaţilor la extracţia terţiară a ţiţeiului. Produsele cercetate prezintă, într-un domeniu slab acid, la 180°C, o foarte bună stabilitate, cu timpi de înjumătăţire de 400—600 zile. Produsele cu un grad de etoxilare mai avansat au o foarte bună solubilitate chiar şi în ape puternic saline. Capacitatea de spumare corespunde aproximativ celei a eter-sulfaţilor analogi. Unele tipuri speciale manifestă o comportare de fază interesantă, cu un larg domeniu de microemulsie.

HEROLD, C. P. şi LANGE, F., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 10, oct. 1985, p. 382—385.

A.W.

COROZIUNE

Măsurarea densităţii porilor în straturile de aur şi nichel. S-a folosit un principiu de măsurare electrografică pentru a determina densitatea porilor în straturile de nichel şi aur, în funcţie de grosimea stratului (descreştere exponenţială), la diferite tipuri de generare a stratului şi diferite condiţii de suprafaţă ale materialului de bază. În cazul unei grosimi constante, s-a observat o creştere a porozităţii în următoarea ordine: Ni depus chimic (fără curent exterior) < Ni depus galvanic din baie de sulfamat de Ni < Ni depus galvanic din electrolit Watt. Pentru straturi de aur de 2 μm, respectiv de nichel de 2 μm, s-a găsit o densitate a porilor de aproximativ 50 pori/cm², respectiv aproximativ 200 pori/cm².

TÖPEL, R., MEIER, D. şi GRÜNKE, U., Korrosion, 16, nr. 5, p.235—241.

A.W.

O contribuţie la măsurarea vitezei medii a amestecurilor de medii de sablare, la sablarea cu aer comprimat. Îmbunătăţirea eficienţei sablării cu aer comprimat prin modificarea conturului interior al duzei de sablare necesită, printre altele, o măsurare a vitezei medii a fracţiunii mediului de sablare în jetul de aer încărcat cu mediul de sablare. Se discută metodele descrise în literatură pentru determinarea acestei viteze şi se propune o metodă nouă. Mediul de sablare este separat de jetul de aer printr-o schimbare bruscă a direcţiei şi este frînat, oprindu-se într-un lichid. Viteza mediului de sablare este dedusă din creşterea temperaturii băii.

HAMANN, J., Korrosion, 16, nr. 5, 1985, p. 248—260.

A.W.

Contribuţii la caracterizarea acoperirilor de Plastisol-PVC. I. Limita superioară a stabilităţii la temperatură. După o trecere în revistă a informaţiilor din literatură privind gradul, perioada şi efectul solicitării termice asupra straturilor de PVC în condiţii de expunere la intemperii în aer liber, se relatează rezultatele unor experienţe efectuate timp de doi ani prin expunerea la intemperii în aer liber a unor materiale de bază cu acoperiri din Plastisol-PVC, legate de izolarea termică (cu şi fără elemente de miez din oţel-poliuretan-oţel): micşorarea variabilă a luciului, condiţii variabile de temperatură pe suprafaţa acoperirilor. Se trag concluzii cu privire la utilizarea sa în industria de construcţii (deteriorarea accelerată a acoperirii de PVC pe materiale de bază izolate duce la o durată de serviciu mai mică).

HERRMANN, P., Korrosion, 16, nr. 5, 1985, p. 261—267.

A.W.

POLUARE. APE REZIDUALE

Aspecte ale cineticii reacţiilor la purificarea catalitică a gazelor reziduale la autovehicule. Purificarea catalitică, a gazelor reziduale la autovehicule este foarte dezvoltată pentru motoare Otto şi în literatură există o detaliată documentare cu privire la această problemă. Agregatul de purificare, desemnat drept „catalizator", este un reactor catalitic format preferenţial ca monolit (fagure). Interpretarea şi descrierea cinetică a unui asemenea convertizor se face cu mult mai greu decît în cazul reactoarelor staţionare din industria chimică, din cauza condiţiilor variabile de funcţionare, numărului mare de componente în concentraţii mici, greu de sesizat, cît şi datorită faptului că la un reactor mobil nu intră în discuţie măsurile uzuale pentru reducerea dezactivării catalizatorului. Purificarea catalitică a gazelor reziduale se bazează în esenţă pe oxidarea oxidului de carbon şi a hidrocarburilor, cît şi pe reducerea oxizilor de azot, mai ales a NO. În dependenţă de compoziţia carburantului şi a uleiurilor de motoare, gazele reziduale pot conţine şi otrăvuri de catalizator, anume compuşi de plumb, fosfor, sulf şi halogeni. În funcţie de condiţiile de funcţionare, în motor sau pe catalizator se pot forma HCN,

N_2O sau SO_2. Drept componente active de catalizator se folosesc astăzi aproape exclusiv PT sau metale platinice, mai ales Pd şi Rh. Drept suport de catalizator se foloseşte în general oxid de aluminiu foarte poros. Etapele cunoscute ale catalizei eterogene – difuziunea prin film, difuziunea prin pori, reacţia chimică – sînt de însemnătate diferită, funcţie de proces şi starea de funcţionare. În convertizorul fierbinte, partea esenţială a rezistenţei macrocinetice se găseşte la transportul de masă (şi de căldură) între fluxul de gaz şi suprafaţa exterioară a catalizatorului. În schimb, rezistenţa reacţiilor chimice are rol preponderent în timpul fazei de încălzire după un start la rece. Difuziunea are însemnătate deosebită în legătură cu dezactivarea. În articol este discutată mai ales problema în ce măsură legile şi parametrii cinetici sînt influenţaţi de gradele de dispersie mari ale componentelor de metale nobile, de dezactivarea catalizatorului, cît şi de condiţiile variate de funcţionare.

LÖWE, A. şi HOFFMANN, U., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 10, oct. 1985, p. 835—843.

E.B.

PROTECŢIA MUNCII

Cercetarea unor focuri dăunătoare la hidrocarburi lichide ca o contribuţie la securitatea unor instalaţii chimice. În ultimii ani a început să se dezvolte o direcţie de cercetare interdisciplinară denumită sinergetică. Ea se ocupă cu probleme ale formării spontane de structuri organice în sisteme fizico-chimice, biologice şi sociologice care apar în sisteme deschise (în neechilibru), cărora le aparţin şi focurile dăunătoare. La focurile dăunătoare este vorba de flăcări de difuziune, de obicei turbulente, care ard liber şi care, spre deosebire de flăcările radiante, sînt caracterizate de un minor flux impulsatoriu iniţial al carburantului ascendent. În articol, după prezentarea potenţialului de pericol al focurilor dăunătoare, se tratează stadiul de cunoştinţe în domeniul structurilor organice în focurile dăunătoare şi acţiunile acestor structuri asupra parametrilor relevanţi din punctul de vedere al securităţii la focurile dăunătoare. Întrucît pentru evaluarea potenţialului de pericol al unui foc dăunător este necesară calcularea fluxurilor de căldură emisă de flăcări în vecinătate, se recurge la modele de radiaţii. În articol sînt descrise două asemenea modele fundamentale: modelul sursei punctiforme şi modelul cilindric al radiaţiei flăcării. Este prezentat şi un model nou, modelul radiaţiei sferice, care ţine seama de influenţa predominantă a sferelor de funingină, şi a sferelor de flăcări fierbinţi („hot spots"), cît şi a sferelor de carburant. Aplicarea acestui model a condus la o iradianţă maximă calculată de $E \approx 4$ W/cm², care a fost verificată experimental pentru focuri dăunătoare cu diametru mai mare de 14 m, la majoritatea carburanţilor. Aceste iradianţe sînt de circa trei ori mai mici decît valorile stabilite cu modelul cilindric al radiaţiei flăcării. Sînt discutate consecinţele rezultate, de exemplu pentru distanţele de securitate la tancuri mai mari, învecinate.

SCHÖNBUCHER, A., BRÖTZ, W., BALLUFF, C., GÖCK, D. şi SCHIESS, N., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 10, oct. 1985, p. 823—834.

E.B.

ZILELE BALCANICE ALE CHIMIEI

Academia Republicii Socialiste România şi Institutul Central de Chimie organizează la Bucureşti între 23—26 septembrie 1986, a 3-a ediţie a „Zilelor Balcanice ale Chimiei"

sub deviza: „Chimia în slujba sănătăţii şi a bunăstării".

În cadrul Zilelor Balcanice ale Chimiei se vor prezenta conferinţe plenare (invitaţi) şi postere, în cadrul următoarelor secţiuni:

1. Chimie analitică (analiza de medicamente, analiza mediului înconjurător, controlul poluării mediului înconjurător);
2. Chimie anorganică (chimie bioanorganică, îngrăşăminte chimice, epurarea apelor reziduale);
3. Chimie organică (produşi naturali, sinteze de medicamente, pesticide, biotehnologii);
4. Chimie fizică şi inginerie chimică (modelare cu ajutorul calculatoarelor, relaţii cantitative între structură şi activitate, chimie fizică biologică, inginerie chimică);
5. Chimia polimerilor (polimeri naturali, polimeri speciali, chimia polimerilor în farmacie şi medicină).

Limba oficială a manifestării este limba engleză.

Informaţii privind condiţiile de participare, pot fi obţinute la telefon 49 22 60 şi la adresa:

CCCSAEM

Tov. Maia-Ruxandra Bayer, Calea Plevnei 139, Bucureşti 77131

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

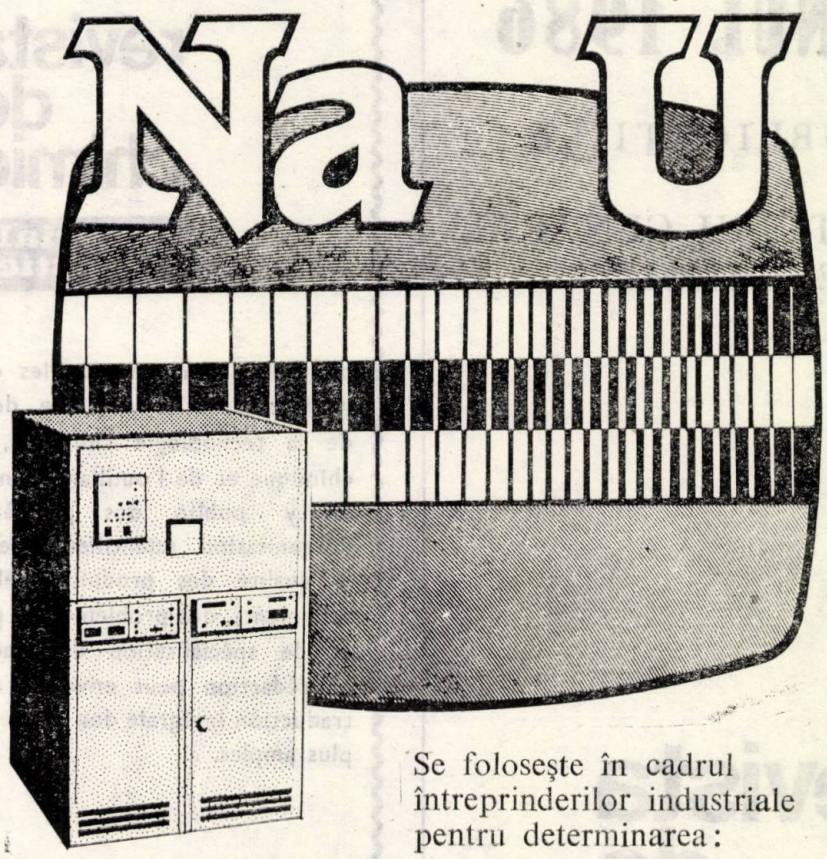
Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139, telefon 49.22.60, Sect. 6, Bucureşti. C.P. 12—202. cod. 77 131.

BIBLIOTECA CENTRALĂ ... 1883 ... ORAŞTIE

SPECTROMETRU ROENTGEN

cu mai multe canale SRM–20 M

pentru efectuarea analizei automate rapide a microprobelor de materiale cu multe componente prin metoda spectrală de fluorescență Roentgen în gama natriu-uraniu.



Se folosește în cadrul întreprinderilor industriale pentru determinarea:

- oțelului,
- fontei,
- zgurei de furnal,
- metalelor neferoase și aliajelor lor,
- cimentului,
- materialelor silicoase,
- minereurilor,
- mineralelor.

DETERMINĂ SIMULTAN 12 ELEMENTE.

SE DISTINGE PRIN SIGURANȚĂ ȘI PARAMETRII ANALITICI DE PERFORMANȚĂ.

Exportator: V/O TECHSNABEXPORT

Techsnabexport
USSR MOSCOW

U.R.S.S., 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon: 244-32-85, Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1986

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

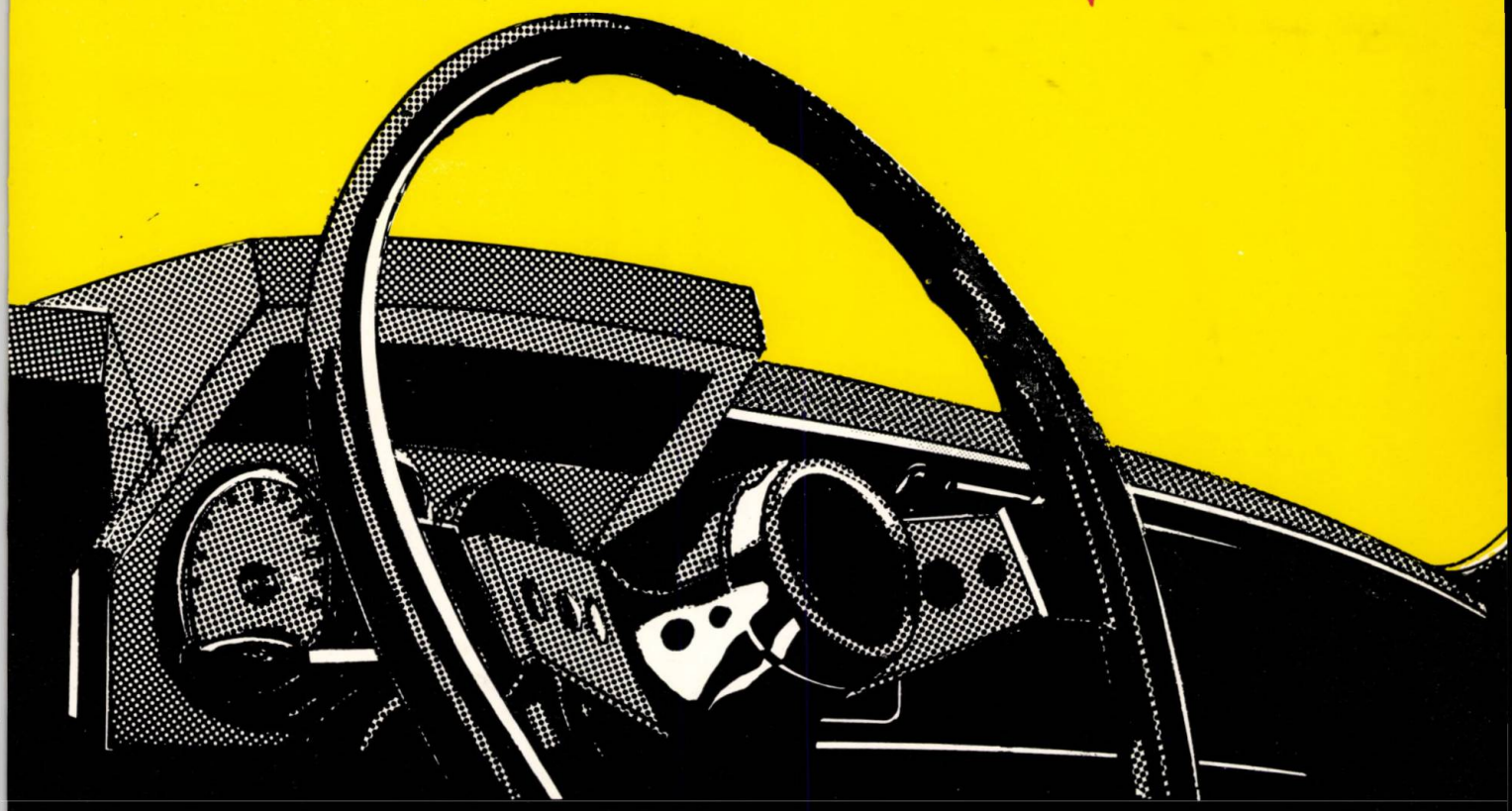
RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon: 16101—16106 • Telex: 048271 • Rimnicu Vilcea

1986 AUG 2 8

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL- URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58—70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

E 1446
Veggyészet.
1989 JUN 9

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1986
vol. 37 pag. 185—264
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (3) 185—264 (1986)

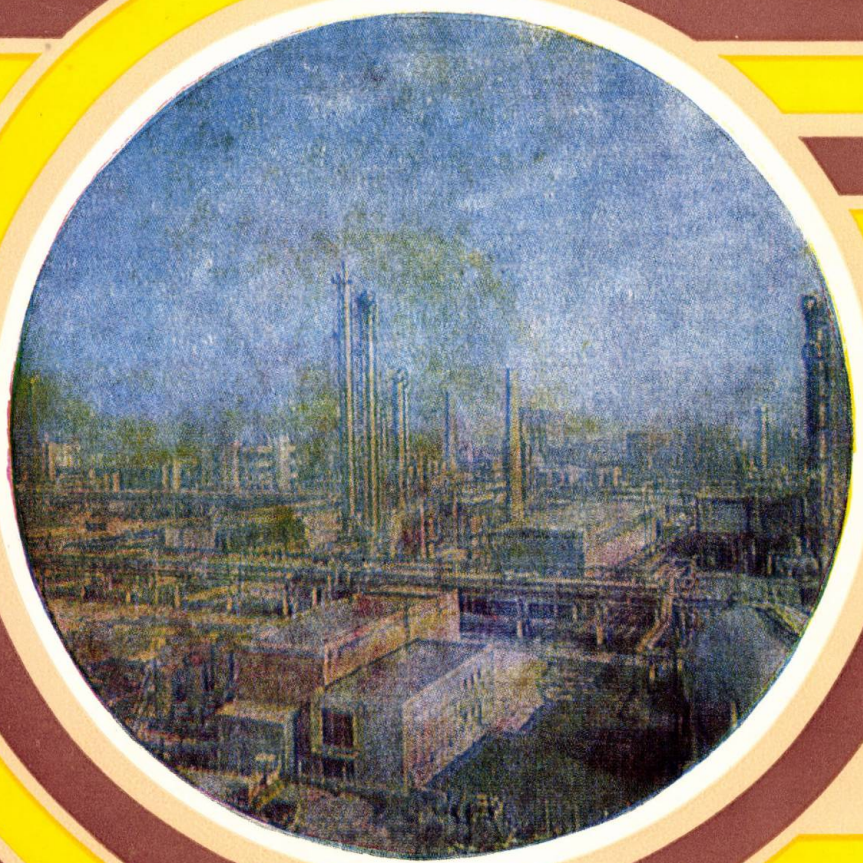
PREFERATIVA

3

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

— sodă caustică solidă
— sodă caustică soluţie
— acid clorhidric de sinteză
— acid clorhidric organic
— clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

— tetraclorură de carbon
— percloretilenă
— metilcloroform
— clorură de etil
— etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

— octanol
— n. butanol
— izobutanol
— propilenglicol
— diverse amine

PRODUSE MACROMOLECULARE

— Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
- OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
- OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
- OLTVIL^{R} de uz biomedical
- OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic

— Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Intreprindere de comerţ exterior Bucureşti—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuţa poştală: 1—74

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1986
vol. 37, pag. 185—264
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (3) 185—264 (1986)

3

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

M. FLORESCU

Tehnologii şi materiale noi in industria anorganică şi metalurgia neferoasă 189 R

E. M. CĂLUGĂRU, A. A. POPA, G. DUMITRESCU şi I. NEGULESCU

Sinteza şi caracterizarea unor esteri cianacrilici. I. Sinteza cianacetaţilor de metil şi etil 193

M. TEUŞDEA, R. TĂNĂSESCU, T. DELEANU, I. ANTONOVICI şi T. BOTA

Condensarea catalitică în fază de vapori a anilinei la difenilamină. I. Studiul procesului de dezactivare a aluminei 197 R

I. MUJA

Sinteza acidului 3,3′,4,4′-benzofenontetracarboxilic 202 R

G. BORA, L. BEU, L. FEY, E. BODIŞ, I. FĂRCĂŞANU, J. RUSSU şi Ş. TODOR

Studiul reacţiei de hidrogenoliză a 4-fenil-1,3-dioxanului, pe diferiţi catalizatori 209

C. ONISCU, E. HOROBA şi Ş. CILIANU

Modelarea empirică a procesului de clorosulfonare a 2-clorfenoxiacetatului de metil 211

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM şi M. PATRICIU

Studiul depunerilor preparaţiilor pe fire poliamidice, utilizînd trasori radioactivi. I. Influenţa naturii şi concentraţiei preparaţiei 215

M. CHIRCA, I. SUCIU, B. ALBU, R. BOERU, E. MEROIU şi N. I. IONESCU

Cinetica dezactivării aluminei în reacţia de metilare a fenolului 218

E. PĂTRAŞCU şi E. PINCOVSCHI

Influenţa anionului asupra precipitării hidroxidului de magneziu 223

G. JINESCU, C. BALABAN şi A. IACOBINI

Aspecte hidrodinamice în stratul fluidizat circulant 229

I. M. SAVA

Model matematic pentru alegerea unor utilaje în condiţii de imprecizie 236

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL şi N. PALIBRODA

Determinarea gaz-cromatografică pe coloană capilară a compuşilor de tip alchilbenzen prezenţi în compoziţia unor fracţiuni uşoare provenite de la cocserii 239

SCURTE COMUNICĂRI

I. SÂRGHIE, C. SIMION şi D. BÎLBĂ

Analiza aluminiului din site moleculare 244

Biotehnologie 254 ● Brevete 208, 222, 243 ● Documentare 256 ● Noutăţi pe meridiane 246 ● Recenzii 192, 196, 201, 214, 217, 245

COPERTA: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Piatra-Neamţ—Săvineşti.

CONTENTS

M. FLORESCU

New Technologies and Materials in the Inorganic Industry and in the Nonferrous Metallurgy 189

E. M. CĂLUGĂRU, A. A. POPA, G. DUMITRESCU, I. NEGULESCU

Synthesis and Characterization of Some Cyanacrylic Esters. I. Synthesis of Methyl and Ethyl Cyanacetates 193

G.M. TEUȘDEA, R. TĂNĂSESCU, T. DELEANU, I. ANTONOVICI, T. BOTA

Catalytic Condensation in Vapours Phase of Anilyne to Diphenylamine. I. Study of the Alumine Deactivaton Process 197

I. MUJA

Synthesis of 3,3',4,4'-benzophenontetracarboxylic Acid 202

G. BORA, L. FEY, E. BODIȘ, I. FĂRCĂȘANU, J. RUSSU, S. TODOR

Hidrogenolysis Reaction of 4-phenyl-1,3-dioxane on Various Catalysts 209

C. ONISCU, E. HOROBEA, S. CILIANU

Empirical Modelling of the Process of 2-chloro-phenoxyacetate of Methyl Chlorosulphonation 211

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PATRICIU

Deposition of Preparations on Polyamidic Fibers by Using Radioactive Tracers. I. Influence of Preparation Nature and Concentration 215

M. CHIRCĂ, I. SUCIU, B. ALBU, R. BOERU, E. MEROIU, N. I. IONESCU

Kinetics of Alumina Deactivation in the Reaction of Phenol Methylation 218

E. PĂTRAȘCU, E. PINCOVSCHI

Influence of Anion on the Precipitation of Magnesium Hydroxyde 223

G. JINESCU, C. BALABAN, A. IACOBINI

Hydrodynamic Aspects in the Flowing Fluidized Bed 229

I. M. SAVA

Mathematical Model for Equipments Selection Under Imprecision Conditions 236

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, N. PALIBRODA

Gas-chromatographic Determination on a Capillar Column of the Alkylbenzene Type Compounds Existing in the Composition of Some Light Fractions from Coke Plants 239

BRIEF REPORTS

I. SÂRGHIE, C. SIMION, D. BÎLBĂ

Analysis of Aluminium from Molecular Sieves 244

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Fertilizers Plant Piatra-Neamţ—Săvineşti

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Новые технологии и материалы в неорганической промышленности и цветной металлургии 189

Е. М. КЭЛУГЭРУ, А. А. ПОПА, Г. ДУМИТРЕСКУ, И. НЕГУЛЕСКУ

Синтез и характеристика некоторых цианакриловых эфиров. I. Синтез цианацетатов метила и этила 193

Г. М. ТЕУЩДЯ, Р. ТЭНЭСЕСКУ, Т. ДЕЛЯНУ, И. АНТОНОВИЧ, Т. БОТА

Каталитическая конденсация в парообразной фазе анилина на дифениламин. I. Изучение процесса дезактивации глинозема 197

И. МУЖА

Вклад в синтез 3, 3', 4, 4'-бензофенонтетракарбоксильной кислоты 202

Г. БОРА, Л БЕУ, Л. ФЕЙ Е. БОДИШ, И. ФЭРКЭШАНУ, Ж. РУССУ, С. ТУДОР

Реакция гидрогенолиза 4-фенил-1,3-диоксана на разных катализаторах 209

К. ОНИСКУ, Е. ХОРОБЯ, С. ЧИЛЬЯНУ

Эмпирическое моделирование процесса хлоросульфирования 2-хлор-феноксиацетата метила 211

П. ВАСИЛЕСКУ, И. ВОИН, К. МАКСИМ, М. ПАТРИЧУ

Изучение отложения препараций полиамидных волокон с применением радиоиндикаторов. I. Влияние природы и концентрации препарации 215

М. КИРКЭ, И. СУЧУ, Б. АЛЬБУ, Р. БОЕРУ, Е. МЕРОЮ, Н. И. ИОНЕСКУ

Кинетика дезактивации глинозема в реакции метилирования фенола 218

Е. ПЭТРАШКУ, Е. ПИНКОВСКИ

Влияние аниона на осаждение гидроокиси магния 223

Г. ЖИНЕСКУ, К. БАЛАБАН, А. ЯКОБИНИ

Гидродинамические аспекты в циркулирующем кипящем слое 229

И. М. САВА

Математическая модель для выбора оборудования в условиях неточности 236

С. БУДРУДЖАК, Е. ПУРИЧЕЛЬ, Н. ПАЛИБРОДА

Газ-хроматографическое определение на капиллярной колонне соединений алкилбензольного типа, присутствующих в составе некоторых легких фракций коксовального происхождения 239

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. СЫРГИЕ, К. СИМИОН, Д. БЫЛЬБЭ

Анализ алюминия из молекулярных сит 244

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
Обложка: комбинат химических удобрений Пятра Неамц-Сэвинешть.

INHALT

M. FLORESCU
Neue Verfahrenstechnik und Werkstoffe in der anorganischen Industrie und in der Nichteisenmetallurgie 189

E. M. CĂLUGĂRU, A. A. POPA, G. DUMITRESCU, I. NEGULESCU
Synthese und Charakterisierung einiger Cyanakrylesther. I. Synthese der Methyl- und Ethylcyanazetate 193

G. M. TEUȘDEA, R. TĂNĂSESCU, T. DELEANU, I. ANTONOVICI, T. BOTA
Katalytische Kondensation in Dampfphase des Anilins zu Diphenylamin. I. Untersuchung des Desaktivierungsprozesses der Tonerde 197

I. MUJA
Synthese der 3,3',4,4'-Benzophenotetracarboxylsäure 202

G. BORA. L. BEU. L. FEY, E. BODIȘ, I. FĂRCĂȘANU, I. RUSSU S. TODOR
Untersuchung der Hydrogenolysereaktion des 4-Phenyl-1,3-dioxans auf verschiedenen Katalysatoren 209

C. ONISCU, E. HOROBEA, S. CILIANU
Empyrische Modellierung des Chlorsufonierungsprozesses des Methyl-2-chlor-phenoxyazetats 211

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PATRICIU
Untersuchung der Ablagerung der Präparationen von Polyamidfasern, mit Hilfe der radioaktiven Spurenzieher. I. Einfluss der Art und der Konzentration der Präparation 215

M. CHIRCĂ, I. SUCIU, B. ALBU, R. BOERU, E. MEROIU, N. I. IONESCU
Kinetik der Desaktivierung der Tonerde in der Methylierungsreaktion des Phenols 218

E. PĂTRAȘCU, E. PINCOVSCHI
Einfluss des Anions auf die Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds 223

G. JINESCU, C. BĂLABAN, A. IACOBINI
Hydrodynamische Betrachtungen des strömenden fluidisierten Beetes 229

I. M. SAVA
Mathematisches Modell zur Wahl einiger Werkzeuge in den Unsicherheitsbedingungen 236

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, M. PALIBRODA
In der Kapillarsäule gas-chromatographische Bestimmung der Verbindungen von Alkylbenzol-Typ, anwesend in der Zusammensetzung einiger von der Kokerei anfallender Leichtfraktionen 239

KURZBERICHTE

I. SÂRGHIE, C. SIMION, D. BÎLBĂ
Analyse des Aluminiums aus den Molekularsieben 244

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel Piatra-Neamț—Săvinești

SOMMAIRE

M. FLORESCU
Technologies et matières nouvelles dans l'industrie inorganique et dans la métallurgie nonferreuse 189

E. M. CĂLUGĂRU, A. A. POPA, G. DUMITRESCU, I. NEGULESCU
Synthèse et caractérisation de quelques esthers cyanacryliques. I. Synthèse des cyanacétates de méthyle et éthyle 193

M. TEUȘDEA, R. TĂNĂSESCU, T. DELEANU, I. ANTONOVICI T. BOTA
Condensation catalytique en phase de vapeurs de l'aniline à diphénylamine. I. Etude du processus de désactivation de l'alumine 197

I. MUJA
Synthèse de l'acide 3,3'4,4'-benzophénontetracarboxylique 202

G. BORA, L. BEU, L. FEY. E. BODIȘ, I. FĂRCĂȘANU, J. RUSSU S. TODOR
Etude de la réaction de hydrogénolyse du 4-phényle-1,3-dioxane sur différents catalyseurs 209

C. ONISCU, E. HOROBEA, S. CILIANU
Modélage empirique du processus de chlorosulfonation du 2-chlorfenoxyacétate de méthyle 211

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PATRICIU
Etude des dépôts des préparations de fils polyamidiques utilisant les traceurs radioactifs. I. Influence de la nature de et la concentration de la préparation 215

M. CHIRCĂ, I. SUCIU, B. ALBU, R. BOERU, E. MEROIU, N. I. IONESCU
Cinétique de la désactivation de l'alumine dans la réaction de méthylation du phénol 218

E. PĂTRAȘCU, E. PINCONSCHI
Influence de l'anion sur la précipitation de l'hydoxyde de magnésium 223

G. JINESCU, C. BALABAN, A. IACOBINI
Aspects hydrodynamiques dans la couche fluidisée circulante 229

I. M. SAVA
Modèle mathématique pour le choix de quelques outillages en conditions d'imprécision 236

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, N. PALIBRODA
Détermination gaz-cromatographique sur la colonne capillaire des composés de type alkylbenzène présents dans la composition de quelques fractions légères provenues des cokeries 239

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. SÂRGHIE, C. SIMION, D. BÎLBĂ
Analyse de l'aluminium des tamis moléculaires 244

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques Piatra-Neamț—Săvinești

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

II. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

MIHAIL FLORESCU

Tehnologii şi materiale noi în industria anorganică şi metalurgia neferoasă

Rolul chimiei anorganice şi al metalurgiei neferoase în realizarea unor materiale noi destinate tehnicilor de vîrf ale economiei naţionale este deosebit de important.

Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase — IAMN, se preocupă de valorificarea superioară şi complexă a zăcămintelor miniere indigene, în special a celor sărace în elemente şi substanţe utile, prin elaborarea unor tehnologii neconvenţionale, cunoscîndu-se faptul că tehnologiile clasice chimico-metalurgice nu pot valorifica în mod eficient aceste tipuri de minereuri şi concentrate.

În domeniul chimiei anorganice, preocupările principale au fost îndreptate spre obţinerea de oxizi şi săruri anorganice, cu caracteristici speciale producţiei de mic tonaj, destinate îndeosebi industriei electronice şi microelectronice, industriei aeronautice, industriei autovehiculelor, termoenergeticii nucleare şi altor domenii.

În domeniul metalurgiei neferoase, s-au studiat procedee moderne hidrometalurgice, metalurgia clorurilor şi alte tehnologii neconvenţionale pentru obţinerea metalelor rare, grele şi disperse.

Dintre metalele şi materialele metalice noi, trebuie remarcate preocupările pentru obţinerea pulberilor metalice neferoase destinate obţinerii unor piese prin metalurgia pulberilor cu un grad înalt de eficienţă economică. De asemenea, obţinerea magneziului, titanului, zirconiului şi a unui sortiment larg de aliaje pe bază de metale neferoase şi rare constituie o altă preocupare de bază a institutului.

Ingineria proceselor tehnologice şi a echipamentelor pentru metalurgia neferoasă şi industria chimică anorganică, optimizarea proceselor chimice şi metalurgice, ingineria tehnologică pentru elaborarea unor utilaje de mare productivitate, constituie probleme de cea mai mare importanţă pentru această industrie.

Optimizarea proceselor tehnologice prin realizarea bilanţului energetic şi a transferului de masă cu ajutorul microprocesoarelor şi al calculatoarelor electronice, poate duce la un nivel tehnic ridicat în industria anorganică şi metalurgia neferoasă.

În activitatea IAMN se remarcă în mod deosebit preocuparea pentru elaborarea unor tehnologii moderne şi valoroase din punct de vedere economic, cum sînt:

— prelucrarea concentratelor de titan şi zirconiu-ilmenit, cu obţinerea titanului, zirconiului şi compuşilor lor, în mod deosebit realizarea unei tehnologii integrate de prelucrare a concentratelor de zirconiu, obţinerea zirconiului nuclear, a bioxidului de zirconiu, a tetraclorurii de zirconiu şi a altor compuşi ai zirconiului, cu recircularea avansată a subproduselor;

— valorificarea complexă a concentratelor de metale neferoase cu recuperarea elementelor însoţitoare (Cd, Sb, Se, Te, Bi) şi perfecţionarea tehnologiilor de obţinere a metalelor de bază: Cu, Pb, Zn;

— elaborarea de tehnologii pentru obţinerea altor metale rare: niobiu, lantanide, molibden, wolfram din materii prime indigene sărace;

— valorificarea materialelor refolosibile cu conţinut de metale neferoase şi metale rare, în special catalizatori uzaţi din industria chimică, zguri, prafuri volatile şi cenuşi cu conţinut de Cu, Pb, Zn şi metale rare, produse nevalorificate pînă în prezent în economia naţională, sau valorificate în mod necorespunzător;

— asimilarea unei game largi de produse: oxizi, săruri ale metalelor neferoase şi rare, solicitate în tehnicile de vîrf ale economiei naţionale;

— valorificarea resurselor naturale din minereuri cu conţinut de pămînturi rare, care reprezintă elemente necesare pentru producţii de tehnică de vîrf, cum sînt: lantanidele pentru catalizatori, mişmetal pentru metalurgie, oxidul de samariu şi samariu pentru magneţi, oxizii de ytriu, ceriu, cesiu, europiu, destinaţi industriei optice şi optoelectronică, a sticlei laser, sărurile de gadoliniu, niobiu, cu largi utilizări în tehnologii neconvenţionale, galiu, destinat producţiei materialelor semiconductoare pentru industria electronică şi altele.

În IAMN, s-au elaborat tehnologii neconvenţionale şi s-au realizat prototipuri de utilaje pentru prelucrarea materiilor prime în vederea extragerii metalelor neferoase şi rare, ca, de exemplu: clorurarea concentratelor din titan şi zirconiu în instalaţii cu funcţionare continuă, utilizarea proceselor de solubilizare la temperaturi şi presiuni ridicate; utilizarea pe scară largă a proceselor de extracţie lichid-lichid, pentru separarea metalelor din soluţii, în special pentru separarea elementelor cu proprietăţi apropiate; metalotermia pentru obţinerea titanului, zirconiului, niobiului şi a altor metale; distilarea

Ing. MIHAIL FLORESCU, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie — Bucureşti.

şi distilarea fracţionată în atmosferă inertă a halogenurilor din titan şi zirconiu, cu obţinerea de compuşi.

Întreaga activitate este axată pe obiectivele prioritare ale economiei naţionale şi urmăreşte ca în perioada următoare cercetările în acest domeniu să fie orientate în următoarele direcţii principale:

1. Lucrările de cercetare, experimentare şi proiectare care se desfăşoară în prezent în institut, în filialele sale şi în uzine, să fie finalizate mai repede, pentru a permite trecerea la producţia industrială a oxidului de magneziu, valorificarea sulfului din Căliman şi a zăcămintelor de potasiu din Moldova, şi altele.

2. Valorificarea concentratelor sulfuroase polimetalice de Cu, Pb, Zn, utilizînd procedee neconvenţionale hidrometalurgice, ca: solubilizarea la presiune şi temperaturi ridicate sau atacul cu clorură ferică, cu utilizarea extracţiei lichid—lichid, hidroliza în strat fluidizat etc. sau procedee pirometalurgice autogene, cum este piroselecţia prin topire în suspensie în atmosfera îmbogăţită în oxigen.

3. Avîndu-se în vedere importanţa crescîndă a procedeelor hidrometalurgice pentru prelucrarea concentratelor şi a materiilor prime neferoase sărace, în general, se impune asimilarea unor noi tipuri de utilaje şi echipamente: autoclave de mare capacitate, cum sînt autoclavele orizontale cu mai multe camere, asimilarea unor extractoare intensive de mare capacitate, pentru separarea metalelor prin extracţia lichid — lichid, a reactoarelor tubulare, filtrelor intensive, electrolizoarelor cu consum scăzut de energie etc., concomitent cu elaborarea unui program special de sinteză a unor solvenţi organici de mare specificitate şi eficacitate, a unor reactivi ieftini.

4. Dezvoltarea procedeelor de clorurare prin asimilarea unor noi tipuri de tehnici de clorurare, cum este clorurarea în strat fluidizat, pentru realizarea unor productivităţi de cîteva ori mai mari decît cele obţinute în instalaţiile existente, eliminîndu-se totodată, unele operaţii tehnologice (brichetare, cocsificare) laborioase şi energointensive.

5. Intensificarea cercetărilor în domeniul proceselor metalotermice, în vederea realizării unor instalaţii de mare capacitate, care vor permite reducerea consumului de energie, creşterea calităţii produselor şi creşterea productivităţii utilajelor şi a muncii.

6. Valorificarea complexă a materiilor prime neferoase, pe linia recuperării tuturor elementelor însoţitoare (Cd, Sb, Bi, Se, Te, Ia, V, Ga) şi, îndeosebi, aducerea randamentului de recuperare a acestor metale la nivelul performanţelor realizate pe plan mondial.

7. Valorificarea zăcămintelor cu conţinut redus de metal, precum şi valorificarea haldelor de minereuri şi a celor rezultate din prelucrări în metalurgia neferoasă, prin realizarea unor biotehnologii cu bacterii selecţionate cu eficienţă mărită. Tulpinile pentru extracţia cuprului realizate de Institutul de Ştiinţe Biologice-Bucureşti, au stat la baza unor instalaţii tehnologice experimentale la Baia-Mare şi aplicate industrial la Roşia-Poeni. Noi bacterii au fost realizate pentru extracţia manganului, zincului şi a plumbului. În continuare, sînt necesare lucrări pentru creşterea bacteriilor specifice extracţiei nichelului şi aurului. Sînt necesare o cercetare şi o experimentare interdisciplinare care să permită valorificarea metalelor rare şi disperse care se găsesc în zăcămintele din ţara noastră, prin aplicarea biotehnologiilor.

8. O atenţie deosebită se va acorda introducerii tehnicii electronice, a microprocesoarelor, a mini şi microcalculatoarelor, a robotizării şi a liniilor automate flexibile, în special în tehnologiile noi, care solicită un control riguros al fabricaţiei, cum ar fi separarea Zr de Hf, a lantanidelor între ele, proceselor de clorurare şi metalotermice, în instalaţiile tehnologice cu flux continuu, la liniile de prelucrare a metalelor.

9. Deosebit de importante sînt sarcinile care stau în faţa industriei anorganice şi de metale neferoase din programele prioritare, pentru care sînt necesare cercetări şi experimentări ce urmează să fie realizate în cel mai scurt timp, şi anume:

— programul pentru aeronautică, solicită numeroase aliaje, fluxuri de brazare şi sudare, precum şi pulberi metalice;

— pentru programul de microelectronică sînt necesare metale şi săruri pure şi ultrapure, oxizi şi săruri de pămînturi rare, reactivi de înaltă calitate;

— programul de electrotehnică trebuie asigurat, de asemenea, cu numeroase săruri anorganice din sinteză fină, aliaje, sîrme şi table din metale neferoase;

— programul pentru asimilarea pulberilor metalice impune, pe lîngă realizarea pulberii de aluminiu şi a sortimentelor de pulberi de magneziu şi aliaje de aluminiu-magneziu, şi obţinerea altor pulberi deficitare pentru economia naţională, cum sînt: pulberi de nichel, tantal, titan şi zirconiu;

— o importanţă deosebită au măsurile prevăzute în programul pentru reducerea consumurilor de metale preţioase, prin înlocuirea lor cu alte metale sau aliaje, acţiune în curs de desfăşurare;

— programul de valorificare a zăcămintelor indigene cu conţinut scăzut de substanţe sau cu o compoziţie structurală neconvenţională vor pune în valoare multe zăcăminte descoperite, dar neexploatate, cum sînt: zăcămintele de potasiu de la Tazlău, concentratele monazitice şi de molibden de la Jolotca-Ditrău şi Mraconia, nisipurile aluvionare cu conţinut de zirconiu şi titan, pămînturile rare; valorificarea materiilor prime nebauxitice pentru fabricarea aluminei din minereuri nebauxitice şi,

în primul rînd valorificarea cenuşilor de şisturi bituminoase.

Sarcini importante pentru industria anorganică şi metalurgia neferoasă, rezultă din programele de modernizare a procesului de obţinere a aluminiului şi de elaborare a unor noi procese pentru producţia aluminiului cu un consum scăzut de energie electrică, din programul de îmbunătăţire a nivelului tehnic şi calitativ al produselor; din programul pentru protecţia mediului înconjurător, deosebit de important şi prin recuperarea unor metale şi substanţe; şi din programul general de reducere a consumului de energie, combustibil în metalurgia neferoasă.

Activitatea depusă pentru realizarea acestor programe reprezintă expresia nemijlocită de a înfăptui cu perseverenţă politica partidului în ştiinţă, de a ridica activitatea de cercetare la nivelul tehnicii şi ştiinţei mondiale.

S-au cercetat şi dezvoltat în institut multe tehnologii de vîrf, cum ar fi procedeele de clorurare, obţinerea şi purificarea metalelor în condiţii de vid înaintat şi presiuni ridicate, topirea metalelor şi obţinerea aliajelor în cuptoare cu flux de electroni sau în cuptoare cu electrozi consumabili, extracţia lichid—lichid, reduceri metalotermice. Multe dintre utilajele aferente au fost produse în ţară, unele dintre ele chiar în cadrul IAMN. Dar activitatea institutului, se remarcă nu numai sub raportul bazei materiale, ci şi sub acela al modului cum aceasta este folosită. Nu există domeniu important în chimia anorganică şi metalurgia neferoasă în care institutul să nu-şi fi adus nemijlocit aportul. Astfel, se pot menţiona cercetările efectuate pe linia valorificării resurselor miniere indigene, inclusiv a celor cu conţinut scăzut în elemente utile sau minereuri neconvenţionale, cum ar fi tehnologiile în curs de industrializare pentru obţinerea zirconiului şi titanului din nisipurile aluvionare, a aluminei din bauxite silicioase, a cuprului din andezitele de la Roşia Poeni, a oxidului de magneziu din dolomite şi apă de mare şi altele.

Este de asemenea demn de remarcat felul în care s-a înţeles îmbinarea strînsă a cercetării cu experimentarea şi producţia. Desigur, nu se pot realiza tehnologii viabile, cu rezultate reproductibile la scara laboratorului. Nu se pot obţine în mic rezultate care să conducă la tehnologii cu consumuri scăzute de materii prime, energie şi manoperă, nu se poate astfel scurta ciclul cercetare-producţie. Numai utilizarea unor piloţi de capacităţi medii, cu funcţionare în flux continuu, poate permite îndeplinirea acestor cerinţe, ale trecerii rapide a rezultatelor cercetării în producţia industrială. Aceasta este calea pe care se pot obţine produse în cantităţi care pot fi testate la consumatori, iar anumite produse, mai ales cele de mic tonaj şi înaltă tehnicitate, este raţional să fie realizate chiar de institutele de cercetări. De aceea nu întîmplător, anvergura cercetărilor care se efectuează în IAMN, modul de finalizare a lor în timp scurt sînt legate direct de experienţa acumulată în activitatea de producţie proprie, a cărei valoare de peste 320 mil. lei îl situează printre institutele de cercetări fruntaşe fapt atestat prin decorarea institutului cu ordinul Meritul Ştiinţific decernat de Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România.

Pulberile din metale şi aliaje neferoase, aliajele de lipit cu şi fără argint, aliajele fuzibile şi cele dentare acoperă o gamă largă de produse pentru toate ramurile de vîrf ale economiei.

Pastele de metale neferoase, aluminele cu destinaţie specială, sîrmele şi benzile metalice din aliaje speciale, alamele şi aliajele de turnare, anozii pentru depuneri electrolitice, metalele pure şi ultrapure, destinate unor utilizări în tehnicile de vîrf, numeroasele săruri anorganice şi oxizi de metal, fac parte din profilul foarte bogat al producţiei institutului.

Structura acestui institut permite o strînsă îmbinare între activitatea de cercetare, proiectare, inginerie tehnologică şi producţie şi constituie un element de bază pentru eficienţa activităţii sale, această simbioză acţionînd în mod eficient, conform indicaţiilor date personal de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului.

Este necesar să se accelereze ritmul de transpunere în producţie a principalelor programe prioritare. Astfel, este necesar să se finalizeze toate lucrările de perfecţionare tehnologică şi să se pună cît mai curînd în funcţiune investiţia pentru titan şi pentru zirconiu.

De asemenea, trebuie să se treacă la realizarea programelor de valorificare a molibdenului şi a pămînturilor rare din minereuri indigene. În dezvoltarea, în continuare, a bazei materiale a institutului, trebuie avute în vedere indicaţiile tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului, de a realiza linii tehnologice experimentale în flux continuu, complet automatizate şi cibernetizate, de mare productivitate, în care să se realizeze, concomitent cu lucrările de cercetare tehnologică, şi asigurarea necesarului de produse de mic tonaj. În astfel de instalaţii, s-ar putea realiza integral producţia pentru consumul intern de săruri şi metale din pămînturile rare, bioxid de toriu, semifabricate de molibden şi wolfram, anumite tipuri de aliaje mai complexe şi săruri anorganice speciale.

Trebuie intensificate eforturile cercetării şi proiectării pentru creşterea producţiei de metale neferoase de bază: cupru, plumb, zinc, aluminiu, prin modernizarea tehnologiilor existente, adaptarea lor la noile tipuri de materii prime, cît şi prin elaborarea unor noi tehnologii neconvenţionale, capabile să prelucreze întreaga bază de materii prime neferoase disponibile în ţara noastră.

O atenţie deosebită trebuie acordată reducerii consumului de aluminiu, ţinînd seamă de caracterul energofag al tehnologiilor, şi, în primul rînd, reducerii consumului de energie electrică în producţia de aluminiu.

Este necesar ca activitatea de cercetare ştiinţifică, experimentare tehnologică şi proiectare a instalaţiilor din domeniul tehnologiei de metale neferoase şi chimiei anorganice să se desfăşoare într-un ritm accelerat, astfel ca programul de tehnologii şi materiale noi prevăzut pentru aceste domenii să fie realizat la timp, ţinîndu-se seamă că acesta influenţează atît dezvoltarea industriei chimice, cît şi realizarea unor producţii de însemnătate deosebită în multe ramuri ale economiei.

recenzie

Cibernetica aplicată (coordonatori acad. prof. MANEA MĂNESCU, ing. MIHAIL FLORESCU, membru corespondent al Academiei R.S.R., prof. dr. EUGENIU NICULESCU-MIZIL), Ed. Academiei, Bucureşti, 1985, p. 644.

Privită din perspectiva practicii sociale, cibernetica, în calitatea ei de componentă de bază a actualei revoluţii tehnico-ştiinţifice, prin tehnicile şi metodele de investigare elaborate în vederea optimizării activităţii umane, aduce o contribuţie importantă la accelerarea dezvoltării economico-sociale.

Locul ciberneticii şi al informaticii a fost formulat cu claritate în Programul-directivă privind cercetarea ştiinţifică pînă în anul 2000, elaborat sub îndrumarea directă a secretarului general al partidului, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU şi a tovarăşei academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU.

În lumina sarcinilor şi a orientărilor ce decurg din Programul-directivă, precum şi din celelalte documente de partid şi de stat, s-au desfăşurat lucrările celei de a 2-a Conferinţe Naţionale de Cibernetică (Bucureşti, 5—8 octombrie 1983), din comunicările căreia au fost selectate materialele volumului prezentat.

Aceste comunicări, susţinute în cadrul a unsprezece secţiuni pe profiluri, reflectă penetraţia puternică a ciberneticii în absolut toate domeniile vieţii: societate, economie, ştiinţă, tehnică, tehnologie etc. Cartea prezintă cibernetica în etapa actuală de dezvoltare a României socialiste, referindu-se la cibernetica şi progresul social (acad. prof. Manea Mănescu), tendinţele actuale în cibernetica industrială (ing. Mihail Florescu, membru corespondent al Academiei R.S.R.), genetica şi reflexul condiţionat în sistemele cibernetice economico-sociale (prof. dr. Eugeniu Niculescu-Mizil).

Se arată aportul precursorilor români la dezvoltarea ştiinţei cibernetice.

Conducerea în sistemele cibernetice este abordată prin concepte şi tehnici privind recunoaşterea situaţiilor de conducere în sistemele cibernetice.

Modelarea cibernetică, reflectată în analiza şi evaluarea sistemelor cibernetice, are în vedere şi un model matematic pentru optimizarea variantelor de prelucrare a ţiţeiului în cadrul industriei chimice (autori dr. ing. ec. Vasile Biţă şi ing. Mugurel Ciochină).

Cibernetica sistemelor industriale este tratată din perspectiva dezvoltării şi a actualei sale orientări prin dezvoltarea bazei materiale a ciberneticii aplicate, impactului ciberneticii tehnice asupra modernizării producţiei, ingineria asistată de calculator etc.

Tehnica cibernetică în conducerea sistemelor industriale se ocupă de automate — tehnologii — dinamica deciziilor. Se au în vedere aplicaţii ale ciberneticii la asigurarea resurselor şi aplicaţii ale ciberneticii în industria chimică (tehnica cibernetică în conducerea sistemelor din industria chimică — ing. Rodica Papadopol, stadiul actual şi aspecte viitoare ale modelării bilanţurilor de materiale ale sistemelor tehnologice chimice — dr. ing. Leonard Badea, aplicarea metodei analizei sensibilităţii inverse din teoria sistemelor optimale la diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic — conf. dr. ing. Ştefan Ungureanu, şef lucrări ing. Corneliu Petrilă, aspecte cibernetico-informaţionale ale reacţiilor şi tehnologiilor chimice — aplicaţie pe scheme de extracţie cu schimbători de ioni lichizi — ing. David Bersadschi).

O pondere însemnată o deţine în volum capitolul dedicat informaticii şi sistemelor informatice de conducere, integrarea sistemului informatic naţional în mecanismul de funcţionare a economiei socialiste, sistemul informatic ştiinţă şi tehnologie — concepţie, realizări actuale, tendinţe şi perspective (comunicare elaborată sub conducerea directă a tovarăşului ing. Mihail Florescu). Prezentarea sistemului cibernetic de elaborare a balanţelor de materii prime şi materiale în industria chimică a fost făcută de ing. Ernest Erdös împreună cu mat. Dumitru Dinu Bânţu. Sistemele informatice pentru conducerea de ansamblu la nivel de întreprindere sînt exemplificate prin lucrarea dr. ing. Victor Laiber de la Combinatul Petrochimic Midia privind raporturile noi între sistemul informatic pentru conducere (SIC) şi cel industrial (SII) în petrochimie. Din categoria sistemelor informatice de conducere a producţiei se menţionează sistemul informatic de planificare, programare şi urmărire a producţiei la Întreprinderea de Anvelope Danubiana (ing. Valeriu Bjola şi colectiv).

Informatica pentru inginerie şi conducerea proceselor tehnologice abordează probleme ca impactul conducerii proceselor cu calculatorul asupra sistemului cibernetic om—proces (ing. Irina Socol), sistem cibernetic distribuit de conducere a proceselor tehnologice, modalităţi de aplicare a facilităţilor oferite de reţelele de minicalculatoare în conducerea şi urmărirea proceselor industriale, simularea pe minicalculatorul T—100 a sistemelor automate etc. De asemenea, deosebit de actuale sînt aplicaţiile sistemelor informatice de conducere a proceselor tehnologice din ramurile industriei resurselor, precum şi sistemele informatice de conducere a proceselor tehnologice industriale prelucrătoare: construcţii de maşini, electrotehnică, chimie (conducerea platformei HP din Combinatul Petrochimic-Borzeşti — ing. Aurora Crusti, conducerea optimă a procesului de cracare catalitică — ing. Adrian Brînzei, oportunitatea utilizării minicalculatoarelor pentru conducerea proceselor de fracţionare — conf. dr. ing. Vasile Marinoiu, ing. Cristian Pătrăscioiu, asist. Nicolae Paraschiv).

Cercetarea şi proiectarea asistate de calculator sînt demonstrate prin aplicaţii privind cibernetizarea activităţii de dezvoltare tehnică şi tehnologică, programele de optimizare funcţională a soluţiilor de echipare a hidrocentralelor, proiectarea tehnologică asistată de calculator în ramura construcţiilor de maşini, tehnici şi mijloace cibernetice în tehnologia de realizare a SDV-urilor, sistemul informatic pentru controlul calităţii producţiei de rulmenţi, contribuţiile la elaborarea sistemelor de testare şi diagnoză automată a echipamentelor complexe de automatizare, realizările în domeniul proiectării automate tehnologice, utilizarea mini- şi macrocalculatoarelor în proiectarea instalaţiilor chimice (ing. Marin Neguţ şi ing. Adrian Cutcutache), utilizarea strategiilor de căutare din inteligenţa artificială la proiectarea — sinteza optimă a sistemelor de coloane de separare din ingineria chimică (ing. Dan Rusu), mutaţii determinate de automatizarea informatizată asupra proiectării sistemelor industriale chimice (ing. Mircea Tiberiu Gruescu).

Se fac referiri la ştiinţe exacte, biologie şi medicină, ştiinţe umaniste, unde cibernetica se face simţită prin aport benefic. Apărută în condiţii grafice excepţionale, cartea se adresează celui mai larg cerc de cititori, ce activează în diferite domenii şi sînt interesaţi de aplicarea noilor descoperiri ştiinţifice şi noilor tehnici de lucru în domeniul lor specific.

ARIADNA SOFIA GHEORGHIU

ELENA MARIA CĂLUGĂRU
AURA ANGELICA POPA
GHEORGHE DUMITRESCU
IOAN NEGULESCU

Sinteza și caracterizarea unor esteri cianacrilici

I. Sinteza cianacetaților de metil și etil

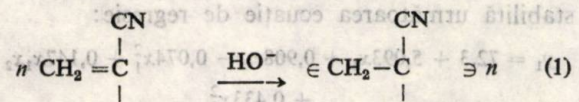
C.Z.: 547.391.:66095.1

Lucrarea prezintă studiul esterificării acidului cianacetic cu alcoolul metilic și, respectiv, etilic. Se stabilește influența unor parametri (raportul molar alcool: acid cianacetic și cantitatea de catalizator) asupra conversiei în ester. Folosind un program centrat de ordinul II, este stabilită corelația matematică dintre conversie și parametrii considerați.

The paper presents the esterification of the cyanacetic acid with methanol and ethanol, respectively. The influennce of some parameters (alcohol: cyanacetic acid molar ratio, and the amount of catalyst) on the conversion into ester is established. By using a centrated programme of order II, the mathematical correlation between conversion and the considered parameters is established.

Целью работы является, изучение этерификации циануксусной кислоты с метиловым спиртом и, соответственно, этиловым спиртом. Устанавливается влияние некоторых параметров (молярное соотношение спирт: циануксусная кислота и количество катализатора) на степень превращения в эфир. Применяя центровую программу II-го порядка, устанавливается математическая корреляция между конверсией и принятыми параметрами.

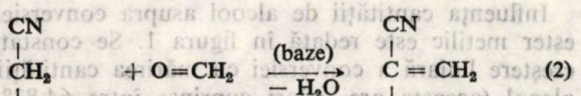
α-Cianacrilații de alchil reprezintă o clasă importantă de adezivi cu priză rapidă pentru o largă varietate de substraturi, de la metale și materiale plastice pînă la țesuturi vii [1]. Polimerizarea lor este practic instantanee (de ordinul secundelor), fiind inițiată anionic chiar și de urmele de apă de pe suport:



$$n\ CH_2=C(CN)(COOR) \xrightarrow{HO^-} \in CH_2-C(CN)(COOR) \ni n \qquad (1)$$

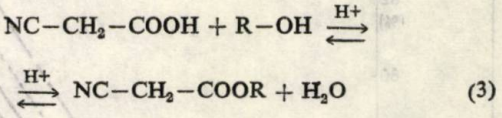
ester cianacrilic — poli(cianacrilat de alchil)

Principalul produs necesar pentru sinteza monomerilor îl reprezintă esterul cianacetic corespunzător, reacția constituind o condensare Knoevenagel clasică [2]:



$$CH_2(CN)(COOR) + O=CH_2 \xrightarrow[-H_2O]{\text{(baze)}} C(CN)(COOR)=CH_2 \qquad (2)$$

Literatura de specialitate prezintă ca metodă generală de obținere a esterilor cianacetici esterificarea directă a acidului cianacetic cu alcoolii respectivi, în prezență de acizi puternici drept catalizatori:



$$NC-CH_2-COOH + R-OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}}$$

$$\overset{H^+}{\rightleftharpoons} NC-CH_2-COOR + H_2O \qquad (3)$$

Posibilitățile de deplasare a echilibrului în sensul unei conversii maxime constau în utilizarea unui exces de alcool sau îndepărtarea continuă a apei de reacție prin distilare azeotropă [3, 4]. De asemenea, pentru obținerea cianacetatului de etil este prezentată o metodă de esterificare în două etape, ce prevede îndepărtarea intermediară a excesului de alcool și a apei formate după prima treaptă de reacție (3h) și reluarea esterificării cu introducerea unor noi cantități de alcool și catalizator acid (2h). În aceste condiții, după operația de distilare, conversia în produs brut a fost de maximum 80% [5].

Față de metodele prezentate, ce implică excesul unuia dintre reactanți (alcool) sau durată mai mare de reacție, cu etape laborioase, prezentul studiu are drept scop stabilirea condițiilor optime pentru esterificarea într-o singură etapă a acidului cianacetic cu alcoolul metilic, respectiv, alcoolul etilic.

Partea experimentală

1. *Modul de lucru*

Esterificarea acidului cianacetic cu alcoolii inferiori (metilic și etilic) este realizată la temperatura de

Dr. chim. ELENA MARIA CĂLUGĂRU, ing. AURA ANGELICA POPA și dr. ing. IOAN NEGULESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.
Dr. ing. GHEORGHE DUMITRESCU, Ministerul Industriei Chimice — București.

Tabelul 1

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE LUCRU ASUPRA CONVERSIILOR ÎN CIANACETAT DE METIL (y_1) ȘI, RESPECTIV, CIANACETAT DE ETIL (y_2)

Nr. crt.	Variabile independente				Variabila dependentă, y			
	codificate		reale		metil		etil	
					y_1		y_2	
	x_1	x_2	x_1	x_2	experimentat	calculat	experimentat	calculat
1	−1	−1	1,8	1,5	68,07	66,80	75,00	72,64
2	1	−1	4,2	1,5	76,39	76,70	82,53	82,99
3	−1	1	1,8	3,5	69,57	68,33	72,74	72,14
4	1	1	4,2	3,5	78,48	78,81	83,84	86,06
5	−1,414	0	1,31	2,5	63,37	64,95	67,00	69,06
6	+1,414	0	4,69	2,5	80,00	79,35	88,14	86,22
7	0	−1,414	3	1,08	71,40	71,88	77,06	78,38
8	0	+1,414	3	3,91	74,00	74,45	81,36	80,19
9	0	0	3	2,5	72,50	72,30	82,50	82,39
10	0	0	3	2,5	72,80	72,30	81,59	82,39
11	0	0	3	2,5	71,90	72,30	82,74	82,39
12	0	0	3	2,5	72,30	72,30	83,18	82,39
13	0	0	3	2,5	72,00	72,00	81,92	82,39

refluxare a amestecului de reacție, timp de 3h. Excesul de alcool și apa de reacție sînt îndepărtate prin distilare la presiune redusă. După răcire, acidul cianacetic rămas nereacționat și catalizatorul se neutralizează cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu (20%) pînă la un pH = 7 al apelor de spălare. Se adaugă o cantitate de benzen (50% față de cantitatea de acid cianacetic inițială) suficientă pentru îndepărtarea urmelor de apă rămase după neutralizare. Obținerea produsului util presupune, în final, distilarea la presiune redusă (2—6 mm).

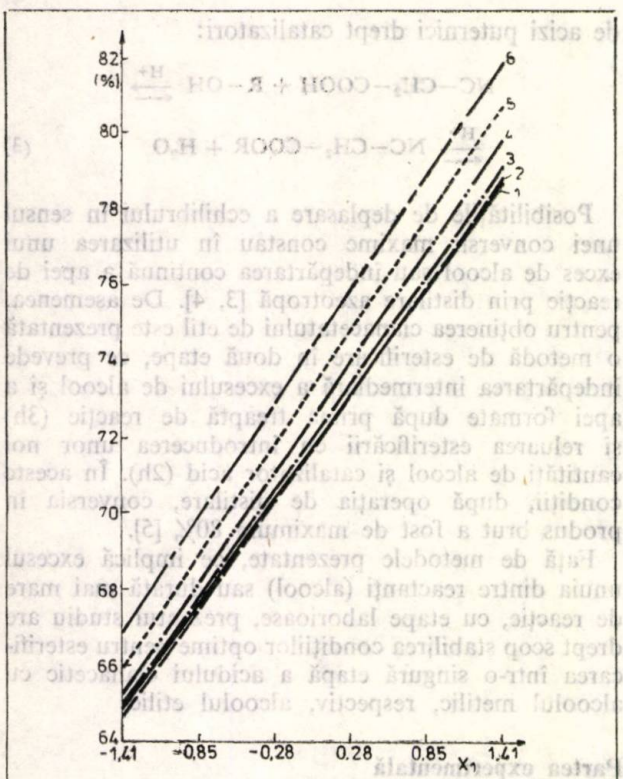


Fig. 1. Influența raportului molar alcool metilic: acid cianacetic (x_1) asupra conversiei (%) în cianacetat de metil, pentru $x_2^* =$ constant.

* = 1. —1,41; 2. —0,85; 3. —0,28; 4. 0,28; 5. 0,85; 6. 1,41.

2. *Programarea experiențelor*

Pentru stabilirea condițiilor optime de esterificare s-a utilizat un program factorial de ordinul II prelucrat pe un calculator Felix C-32. A fost propusă o ecuație de regresie de ordinul II ce corelează cantitativ variabila dependentă (y) de variabilele independente (parametrii de influență a procesului asupra reacției de esterificare):

$$y = a_0 + \Sigma a_i x_i + \Sigma a_{ij} x_i x_j, \; i \leqslant j; \quad (4)$$

— y — funcție scop (conversia în ester);
— a_0, a_i, a_{ij} — coeficienți de regresie;
— x_i, x_j — parametrii procesului.

Codificarea variabilelor, programul de desfășurare a experiențelor și valorile conversiei sînt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

În cazul sintezei cianacetatului de metil a fost stabilită următoarea ecuație de regresie:

$$y_1 = 72{,}3 + 5{,}093x_1 + 0{,}908x_2 - 0{,}074x_1^2 + 0{,}147x_1x_2 + 0{,}433x_2^2 \quad (5)$$

Ecuația dedusă descrie foarte bine dependența funcției scop de cele două variabile (x_1 reprezintă raportul molar alcool : acid cianacetic și x_2 — cantitatea de acid sulfuric concentrat folosită drept catalizator, exprimată în procente față de cantitatea de acid cianacetic luată în lucru).

Influența cantității de alcool asupra conversiei în ester metilic este redată în figura 1. Se constată o creștere liniară a conversiei cu mărirea cantității de alcool (aceasta are valori cuprinse între 64,83% și 81,80% pentru diferitele valori ale lui x_2).

În figura 2 este redată influența cantității de catalizator asupra conversiei în ester. În acest caz, se remarcă o influență minoră asupra conversiei a cantității de catalizator pentru oricare din valorile lui x_1.

Influența simultană a celor doi parametri x_1 și x_2 asupra lui y_1 este prezentată în figura 3. Aceasta relevă faptul că nu se obține un maxim în domeniul considerat; conversia maximă obținută este de 81,56%

prin folosirea unor cantităţi de alcool şi catalizator situate la limita superioară a domeniului ales, $x_1 = 1{,}41$ (4,69 moli alcool metilic) şi $x_2 = 1{,}41$ (3,91% acid sulfuric). Se constată că se pot obţine conversii bune în cianacetat de metil alegînd şi acele valori ale parametrilor x_1 şi x_2 care sînt rentabile din punct de vedere economic. Astfel, faţă de experimentul ce presupune folosirea unui maxim de alcool şi acid, se poate alege şi varianta în care $x_1 = 1{,}41$ (4,69 moli alcool metilic) şi $x_2 = -1{,}41$ (1,08% acid sulfuric).

În mod similar, s-a efectuat programarea experienţelor şi în cazul sintezei cianacetatului de etil, obţinîndu-se următoarea ecuaţie de regresie:

$$y_2 = 82{,}386 + 6{,}066x_1 + 0{,}641x_2 - 2{,}374x_1^2 + 0{,}893x_1x_2 - 1{,}55x_2^2 \quad (6)$$

Urmărind influenţa parametrului x_1 asupra conversiei (fig. 4) se remarcă o variaţie diferită în cazul cianacetatului de etil faţă de cianacetatul de metil, şi anume, se constată o creştere a acesteia pînă la atingerea unui maxim, cînd $x_1 = 0{,}85$ (curbele *1*, *2*), urmată de o uşoară scădere. La rapoarte mari de alcool şi concentraţii mari de catalizator, creşterea este continuă, dar mult mai puţin pronunţată (curbele *3—6*).

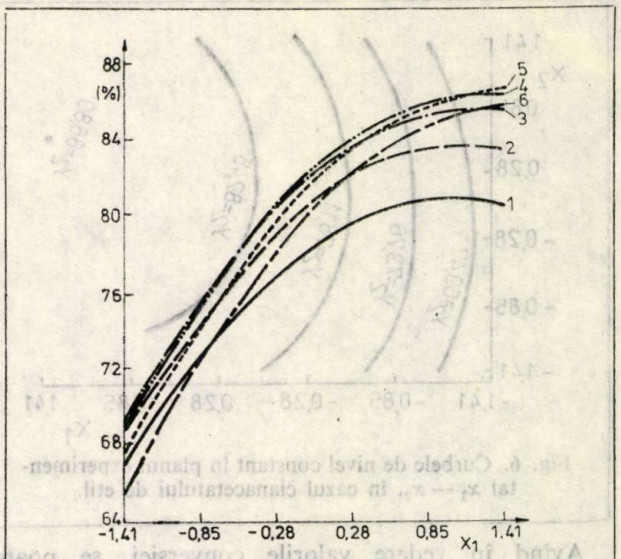


Fig. 4. Influenţa raportului molar alcool etilic: acid cianacetic (x_1) asupra conversiei (%), pentru $x_2^* =$ = constant.

* = *1*. —1,41; *2*. —0,85; *3*. —0,28; *4*. 0,28; *5*. 0,85; *6*. 1,41.

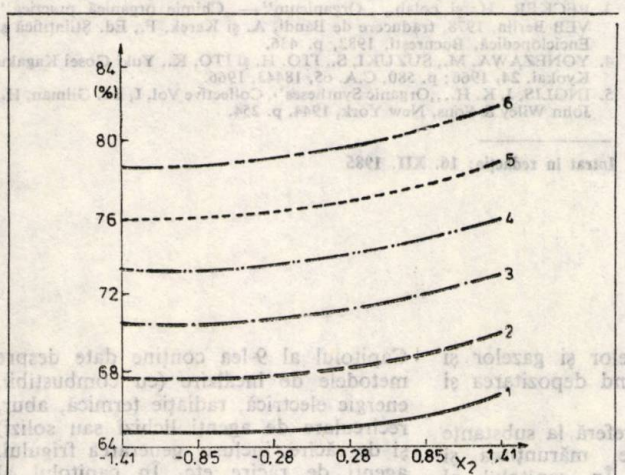


Fig. 2. Influenţa cantităţii de catalizator (x_2) asupra conversiei (%) în cianacetat de metil, pentru $x_1^* =$ = constant.

* = *1*. —1,41; *2*. —0,85; *3*. —0,28; *4*. 0,28; *5*. 0,85; *6*. 1,41.

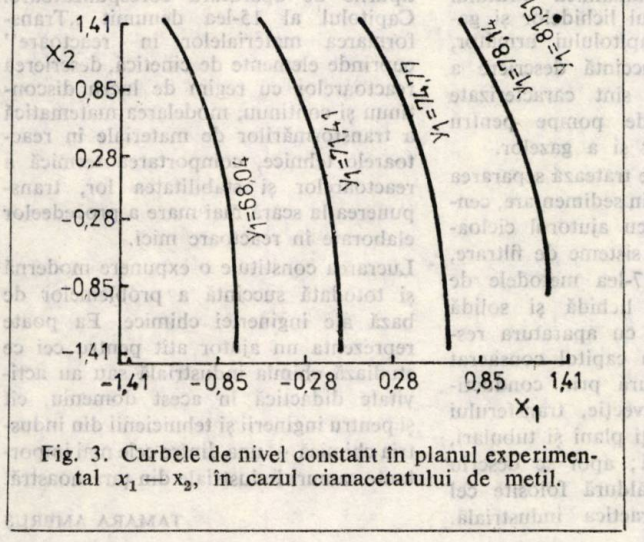


Fig. 3. Curbele de nivel constant în planul experimental $x_1 - x_2$, în cazul cianacetatului de metil.

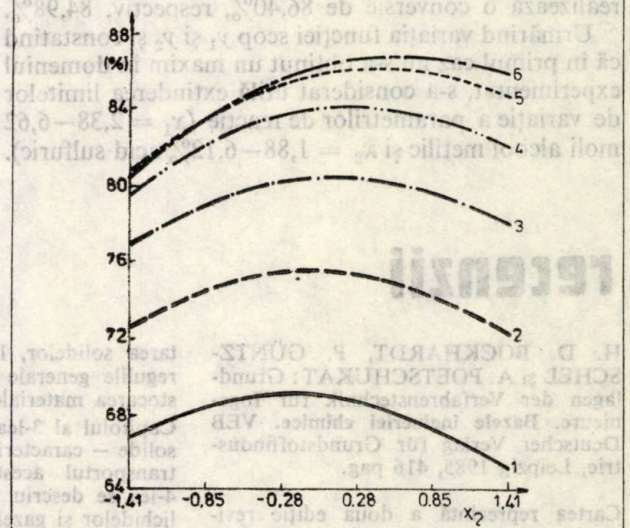


Fig. 5. Influenţa cantităţii de catalizator (x_2) asupra conversiei (%) în cianacetat de etil, pentru $x_1^* =$ = constant.

* = *1*. —1,41; *2*. —0,85; *3*. —0,28; *4*. 0,28; *5*. 0,85; *6*. 1,41

O dependenţă diferită a conversiei în funcţie de cantitatea de catalizator se remarcă din figura 5. Cu creşterea cantităţii de catalizator se atinge un maxim la $x_2 = -0{,}28$ (curba *1*) ce se deplasează continuu pînă la $x_2 = 0{,}85$ (curba *6*).

Se observă, şi în acest caz, influenţa corelată a celor doi parametri, urmărind curbele de nivel constant în planul experimental format de cele două variabile (fig. 6).

Funcţia y_2 admite un maxim în domeniul considerat în raport cu ambele variabile, $x_{1s} = 1{,}39$ (4,36 moli alcool etilic) şi $x_{2s} = 0{,}606$ (3,1% acid sulfuric), cînd se obţine conversia de 86,80%.

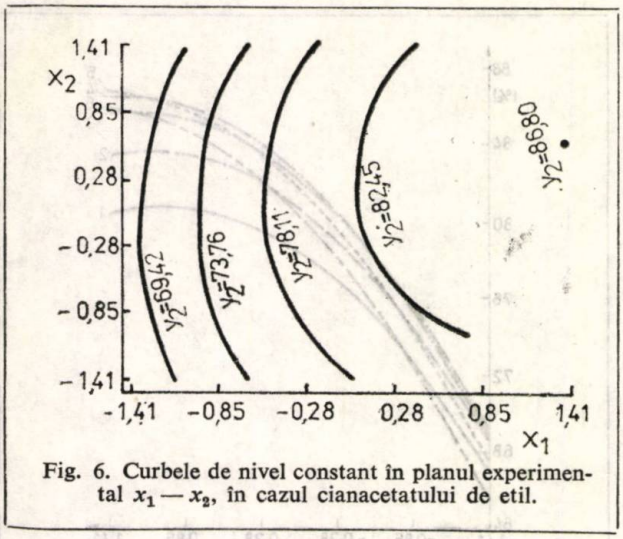


Fig. 6. Curbele de nivel constant în planul experimental $x_1 - x_2$, în cazul cianacetatului de etil.

Avînd în vedere valorile conversiei, se poate considera, de asemenea, ca rentabilă alegerea următoarelor variante: $x_1 = 1$ (4,2 moli alcool etilic) şi $x_2 = 0{,}5$ (3% acid sulfuric) sau $x_1 = 0{,}5$ (3,6 moli alcool etilic) şi $x_2 = 0{,}5$ (3% acid sulfuric), cînd se realizează o conversie de 86,40%, respectiv, 84,98%.

Urmărind variaţia funcţiei scop y_1 şi y_2 şi constatînd că în primul caz nu s-a obţinut un maxim în domeniul experimentat, s-a considerat utilă extinderea limitelor de variaţie a parametrilor de reacţie ($x_1 = 2{,}38 - 6{,}62$ moli alcool metilic şi $x_2 = 1{,}88 - 6{,}12$% acid sulfuric).

Prelucrarea pe calculator a condus, şi în acest caz, la o reprezentare aproximativ liniară.

Creşterea nesemnificativă a conversiei în cianacetat de metil, 83,20% faţă de 81,51% obţinută anterior, duce la concluzia că nu este economică utilizarea unui exces de alcool metilic. Se poate afirma, deci, că domeniul experimental iniţial a fost bine ales.

Concluzii

1. Ecuaţiile de regresie stabilite pentru esterificarea acidului cianacetic cu alcoolul metilic şi etilic descriu foarte bine dependenţa conversiei de parametrii procesului.

1. Folosirea unui exces de alcool metilic sau etilic (> 5 moli) nu conduce la creşteri semnificative ale conversiei.

Bibliografie

1. COOVER, H. W., Jr. şi MCINTIRE, J. M., „Handbook of Adhesive", ed. Skeist, I., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977, p. 569.
2. KNOEVENAGEL, E., Ber., 29, 172, p. 1896; Ibid. 31, 735, p. 1898.
3. BECKER, H. şi colab., „Organicum" — „Chimie organică practică", VEB Berlin, 1978, traducere de Bandi, A. şi Kerek, F., Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p. 436.
4. YONEZAWA, M., SUZUKI, S., ITO, H. şi ITO, K., Yuki Gosei Kagaku Kyokai, 24, 1966; p. 580, C.A. 65, 18443, 1966.
5. INGLIS, J. K. H., „Organic Syntheses", Collective Vol. I, Ed. Gilman, H., John Wiley & Sons, New York, 1944, p. 254.

Intrat în redacţie: 16. XII. 1985

recenzii

H. D. BOCKHARDT, P. GÜNTZSCHEL şi A. POETSCHUKAT: Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure. **Bazele ingineriei chimice.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 416 pag.

Cartea reprezintă a doua ediţie revizuită unui manual de inginerie chimică, pentru învăţămîntul superior şi mediu tehnic de specialitate din R.D.G. Scopul manualului constă în a da posibilitatea studenţilor să-şi însuşească bazele teoretice şi practice ale ingineriei chimice. În acest sens, se expun cunoştinţele fundamentale privind modul de funcţionare a aparatelor şi a unor subansambluri de instalaţii din industria chimică şi regulile de exploatare a acestora, în vederea aplicării în practica industrială a celor mai recente realizări tehnice şi ştiinţifice din acest domeniu.

Lucrarea cuprinde 15 capitole. Primul tratează noţiunile generale de bază, cum ar fi definirea procedeului chimic de producţie, operaţiile unitare, operaţiile mecanice, transferul de masă şi de căldură, bazele teoriei similitudinii, procedeele discontinue şi continue, întocmirea bilanţurilor de materiale şi a celor energetice. În următorul capitol, se expun problemele legate de depozitarea solidelor, lichidelor şi gazelor şi regulile generale privind depozitarea şi stocarea materialelor.

Capitolul al 3-lea se referă la substanţe solide — caracteristicile, mărunţirea şi transportul acestora. În capitolul al 4-lea se descriu procesele de curgere a lichidelor şi gazelor întîlnite în tehnică, expunîndu-se noţiunile de bază ale mecanicii fluidelor, curgerea staţionară, ideală şi reală prin conducte, scurgerea din recipienţi, curgerea prin aparate cu umplutură şi hidrodinamica stratului fluidizat. „Transportul lichidelor şi gazelor" este titlul capitolului următor, în care, după o succintă descriere a aspectelor teoretice, sînt caracterizate principalele tipuri de pompe pentru vehicularea lichidelor şi a gazelor.

În capitolul al 6-lea se tratează separarea sistemelor disperse prin sedimentare, centrifugare, separarea cu ajutorul cicloanelor şi a diferitelor sisteme de filtrare, iar în capitolul al 7-lea metodele de amestecare în fază lichidă şi solidă şi între aceste faze, cu aparatura respectivă. Urmează un capitol consacrat transferului de căldură prin conductibilitate termică, convecţie, transferului de căldură prin pereţi plani şi tubulari, prin radiaţie termică; apoi se descriu schimbătoarele de căldură folosite cel mai frecvent în practica industrială. Capitolul al 9-lea conţine date despre metodele de încălzire (cu combustibil, energie electrică, radiaţie termică, abur, recirculare de agenţi lichizi sau solizi) şi de răcire, inclusiv generarea frigului, agenţi de răcire etc. În capitolul al 10-lea sînt expuse problemele legate de transferul de masă.

Următoarele capitole sînt consacrate unor operaţii unitare ca uscarea, distilarea, absorbţia şi adsorbţia, extracţia, tratîndu-se atît bazele teoretice, cît şi tipurile de aparatură corespunzătoare. Capitolul al 15-lea denumit „Transformarea materialelor în reactoare" cuprinde elemente de cinetică, descrierea reactoarelor cu regim de lucru discontinuu şi continuu, modelarea matematică a transformărilor de materiale în reactoarele tehnice, comportarea termică a reactoarelor şi stabilitatea lor, transpunerea la scară mai mare a procedeelor elaborate în reactoare mici.

Lucrarea constituie o expunere modernă şi totodată succintă a problemelor de bază ale ingineriei chimice. Ea poate reprezenta un ajutor atît pentru cei ce studiază chimia industrială sau au activitate didactică în acest domeniu, cît şi pentru inginerii şi tehnicienii din industria chimică — una dintre cele mai importante ramuri industriale din ţara noastră.

TAMARA AMBRUŞ

MAGDA TEUȘDEA
RADU TĂNĂSESCU
THEODOR DELEANU
ILEANA ANTONOVICI
TEOFIL BOTA

Condensarea catalitică în fază de vapori a anilinei la difenilamina

I. Studiul procesului de dezactivare a aluminei

C.Z.: 66.095.3:547.551.1/.2

Se prezintă unele probleme legate de metodologia de lucru pentru medierea și interpretarea datelor experimentale aplicabile în procesele catalitice cu cicluri (sinteză și regenerare) medii de funcționare (zeci de ore) cu diferite tipuri de ecuații. S-au prelucrat statistic datele experimentale, s-a încercat o evaluare a descreșterii activității catalizatorului de la ciclu la ciclu. Exemplificarea s-a făcut pe sinteza de obținere a difenilaminei, prin condensarea anilinei în fază de vapori pe catalizator de γ-alumină.

Some problems regarding the methodology for mediation and interpretation of the experimental data are presented that can be used in the catalytic processes with medium loops of operation (synthesis and regeneration) with different types of equations. The experimental data are statistically processed and an estimation of the catalyst activity decrease cycle by cycle is attempted. The exemplification is caried out on the synthesis of diphenyl amine by aniline condensation in vapour phase on γ-aluminium oxide-catalyst.

Представлены некоторые вопросы, связанные с рабочей методологией усреднения и интерпретации с помощью уравнений различного типа экспериментальных данных, получаемых в каталитических процессах со средними циклами (синтез и регенерация) работы (десятки часов). Статистически перерабатывали экспериментальные данные, пытаясь оценить уменьшение активности катализатора от цикла к циклу. В качестве примера был взят синтез получения дифениламина конденсацией анилина в парообразной фазе на катализаторе γ-Al_2O_3.

Difenilamina este una din cele mai cunoscute amine aromatice. Pe plan mondial, 80—90% din producția de difenilamină este utilizată în sinteza antioxidanților folosiți cu precădere în industria cauciucului, sau ca intermediar în sinteza de coloranți, medicamente și aditivi pentru lubrifianți.

Principalele procedee de obținere a difenilaminei pornesc de la condensarea anilinei în fază lichidă sau fază de vapori, aplicate în sistem continuu sau discontinuu.

La procedeele în fază lichidă, sinteza are loc la temperaturi de 250—400°C, presiuni de 10—40 atm și cu conversii ale anilinei de 40—50%. Catalizatorii utilizați sînt: halogenuri de bor [1—2] sau complecși amoniacali ai acestora, de tipul $NH_4(OH)_2BF_2$, $(NH_4)_2OB_4F_{12}$, NH_4BF_4 [3—6].

La procedeele în fază de vapori, sinteza are loc la temperaturi de 400—550°C, presiuni de 1—7 atm cu o conversie medie de 20—25% în prezența unor catalizatori oxidici de tipul: Al_2O_3[7], $Al_2O_3—SiO_2$, TiO_2, $Al_2O_3—B_2O_3$ [8], $Al_2O_3—HCl$ [9].

Ing. GEORGETA MAGDA TEUȘDEA și ing. TEOFIL BOTA, ICECHIM — București.
Fiz. THEODOR DELEANU, ICECHIM — București, Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.
Ing. RADU TĂNĂSESCU și mat. ILEANA ANTONOVICI, ICECHIM, CCSAEM —București.

Procedeele în fază vapori prezintă avantajul unor randamente mai ridicate, condiții tehnice de realizare simple, sînt ușor de exploatat și rezultă un produs de reacție care nu prezintă probleme deosebite la purificare [10, 11].

Pentru aprecierea activității diferitelor loturi de catalizatori, precum și a pierderii activității acestora de la ciclu la ciclu, s-a propus un mod de lucru prin metode statistice, simple, accesibile, pentru medierea și interpretarea datelor experimentale.

Deoarece procesul de obținere a difenilaminei este ciclic, format dintr-o etapă de sinteză și o etapă de regenerare a catalizatorului, instalația experimentală de laborator cuprinde elementele necesare studierii succesive a ambelor etape.

Partea experimentală

Studiul activității catalizatorului s-a efectuat pe o instalație micropilot de laborator, a cărei schemă bloc este prezentată în figura 1. Instalația micropilot cuprinde un reactor pe care sînt grefate circuitele de alimentare pentru realizarea succesivă a etapei de sinteză și de regenerare.

Alimentarea în etapa de sinteză cuprinde circuitul de hidrogen și circuitul de anilină, constituit în cea mai mare parte din anilină recirculată.

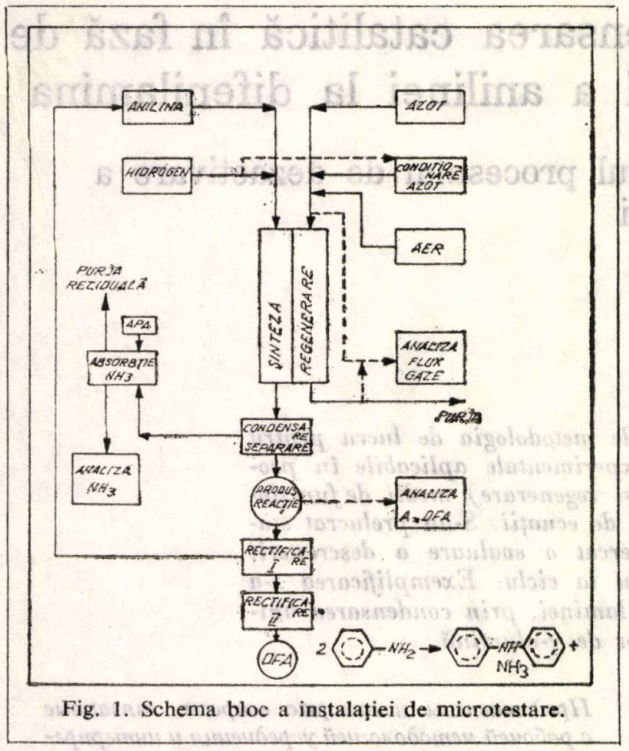


Fig. 1. Schema bloc a instalației de microtestare.

Alimentarea în etapa de regenerare, în care sînt necesare presiuni parțiale crescătoare de oxigen, cuprinde circuitul de azot și circuitul de condiționare a azotului cu hidrogen sau aer.

Sinteza difenilaminei are loc într-un reactor amplasat într-o incintă termostatată. Încălzirea se realizează cu ajutorul unei rezistențe electrice cu reglaj de putere și temperatură, transferul fiind asigurat de o circulație forțată a aerului din incintă cu ajutorul unui ventilator.

După sinteză, produsul de reacție este condensat, iar gazele separate sînt introduse continuu într-un turn în contracurent cu apa, pentru absorbția și analiza amoniacului rezultat din reacție.

Produsul de reacție este supus unor rectificări, în scopul recuperării anilinei nereacționate, constituind retur în sinteză, și a produsului finit — difenilamină.

În experiențele de urmărire a activității catalizatorului s-au păstrat aceleași condiții de lucru: temperatura 450°C, raport molar anilină : hidrogen 1,1:1, încărcare specifică 0,20 cm³ anilină/cm³ catalizator/h. Anilina utilizată este un produs industrial curent cu un conținut maxim de 200 p.p.m. nitrobenzen. Catalizatorul utilizat, γ-alumină, produs industrial, are o suprafață specifică de 230 m²/g.

Dimensiunile geometrice ale catalizatorului au fost reduse (densitate 0,72 g/cm³) astfel încît raportul între diametrul echivalent al granulei ($\varnothing_e = 1{,}1$ mm) și diametrul reactorului de testare ($\varnothing_i = 9{,}0$ mm) să se încadreze în valori uzuale. Înălțimea stratului catalitic de 3 m permite modelarea vitezelor liniare fictive pentru reactorul industrial.

Controlul modului de desfășurare a sintezei s-a efectuat prin determinarea orară cromatografică a concentrației de difenilamină în produsul de reacție condensat și determinarea titrimetrică orară a conținutului de amoniac rezultat în sinteză, reținut prin absorbție în apă.

Determinările cromatografice s-au efectuat pe un gaz-cromatograf IIS — Cluj-Napoca cu detector catarometric, cu un debit de hidrogen de 45 cm³/min; temperatura în evaporator este de 200°C, temperatură în incintă, de 186°C. S-a lucrat cu o coloană de separare cu $\varnothing_i = 4$ mm și lungimea de 900 mm, umplută cu chromosorb P silanizat (60—80 mesh) impregnat cu 4% FFAP. În aceste condiții, timpii de retenție au fost pentru anilină 42 s și pentru difenilamină de 435 s.

Prelucrarea datelor experimentale

S-a efectuat o serie de experiențe succesive pe același catalizator, constînd din etape de sinteză urmate de etape de regenerare a catalizatorului. S-a căutat să se stabilească o corelare a concentrației de difenilamină în produsul de reacție condensat cu timpul de funcționare în sinteză, precum și cu numărul succesiunii ciclurilor de lucru.

Concentrația difenilaminei în produsul de reacție condensat scade în timp, datorită blocării centrilor activi ai catalizatorului cu produse de condensare avansată, care nu se mai desorb. Această scădere de concentrație este cuprinsă între 30—35% inițial și 10—15% în final; viteza de descreștere este de > 1%/h în primele 5 h, încetinește la 0,3—0,5%/h după 10 h de funcționare și ajunge la 0,1—0,2%/h după 25 h de funcționare (fig. 2).

Pentru corelarea acestor date, s-a încercat o serie de ecuații simple, liniarizabile, rezolvate prin metoda celor mai mici pătrate, accesibile pe un calculator programabil simplu, și polinoame Cebîșev, dezvoltarea acestora fiind accesibilă unor calculatoare mai mari.

Din ecuațiile de corelare simple încercate (fig. 2, tabelul 1) s-au selectat, în funcție de coeficienții de corelare (r), primele trei tipuri de ecuații.

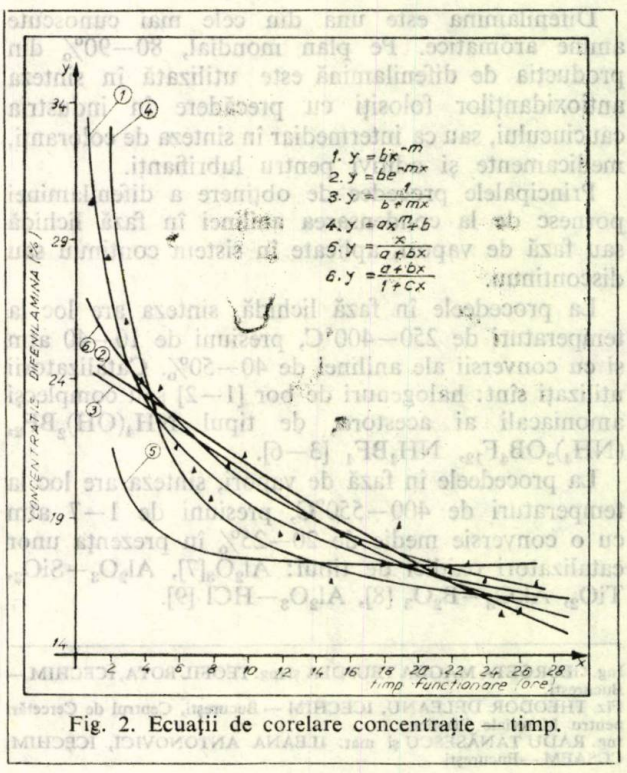


Fig. 2. Ecuații de corelare concentrație — timp.

Corelarea tuturor datelor experimentale — concentrație difenilamină % (y), ore de funcționare (x) — s-a efectuat pe ecuația $y = bx^{-m}$, celelalte două tipuri de ecuație fiind eliminate prin testele de distribuție și de succesiunea semnelor abaterilor [12—14]:

Tabelul 1

ECUAȚII DE CORELARE A CONCENTRAȚIEI DE DIFENILAMINĂ % (y) CU TIMPUL DE FUNCȚIONARE, h (x).

Ecuație	Formulă	Factor de determinare	Factor de corelare
1	$y = 29{,}53x^{-0{,}1790}$	0,929	0,964
2	$y = 25{,}08\ e^{-0{,}0184}$	0,854	0,954
3	$y = \dfrac{1}{0{,}0414 + 0{,}0007x}$	0,863	0,929
4	$y = 26{,}54x^{-0{,}8504} + 14{,}4433$	—	—
5	$y = \dfrac{x}{-0{,}02105 + 0{,}06102x}$	—	—
6	$y = \dfrac{27{,}3709 + 0{,}8302x}{1 + 0{,}0767x}$	—	—

Datele experimentale ale etapelor succesive de sinteză au fost prelucrate statistic admițînd o ipoteză de distribuție normală, iar pentru dreapta de regresie s-a admis ipoteza de liniaritate pe baza testelor menționate. Dreptele de regresie, culoarele de încredere a dreptelor de regresie și a punctelor experimentale s-au interpretat pentru nivelul de semnificație 0,95. Exemplificarea pentru una din experiențe a modului de prelucrare a datelor în coordonate logaritmice

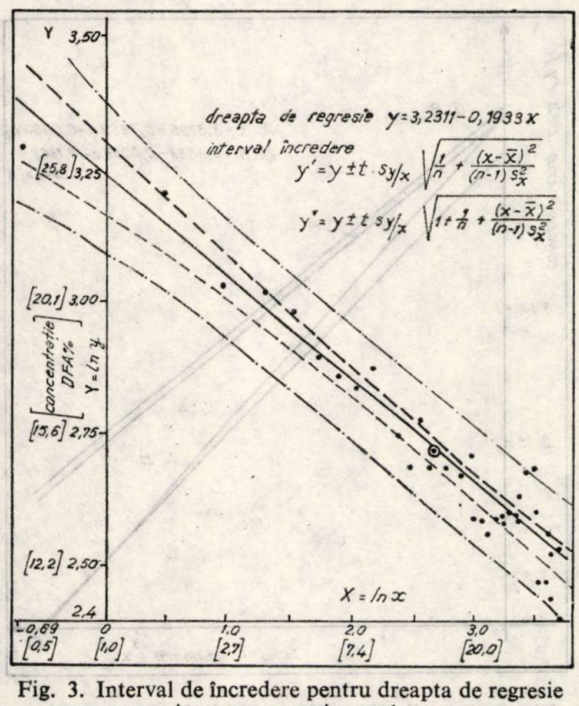


Fig. 3. Interval de încredere pentru dreapta de regresie și puncte experimentale.

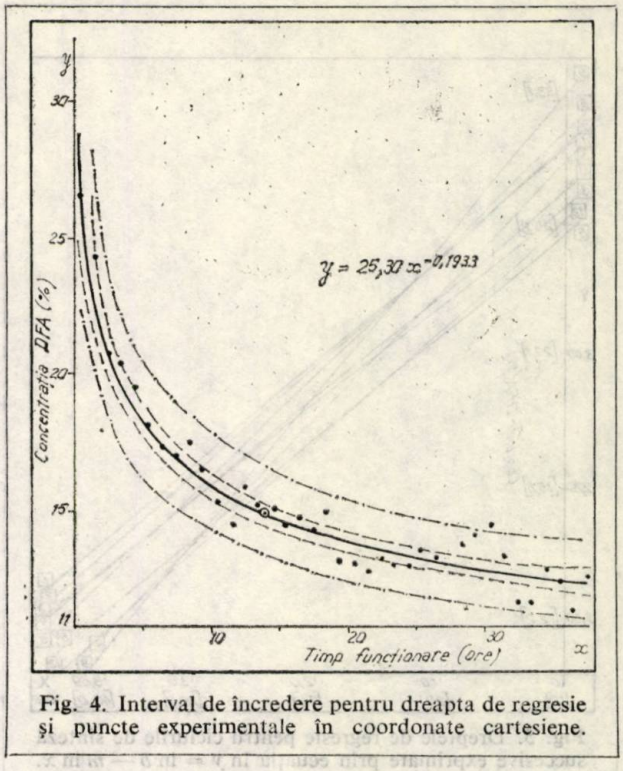


Fig. 4. Interval de încredere pentru dreapta de regresie și puncte experimentale în coordonate cartesiene.

($Y = \ln y$, $X = \ln x$) este prezentată în figura 3 și o reprezentare a concentrației y (%) în funcție de durata de funcționare x (h) în figura 4.

În coordonate logaritmice, caracterul incremental constant al variabilei timp este distorsionat puternic, întregul pachet de date experimentale regrupîndu-se în partea de jos a reprezentării grafice.

Din această cauză, culoarele de încredere pentru prima oră de funcționare ($x = 0{,}5$ h) sînt mult mai mari decît cele corespunzătoare punctelor plasate în apropierea mediilor datelor. Sub acest aspect, este de așteptat ca valorile termenului liber al dreptei de regresie să fluctueze pe un interval mai mare.

Ecuațiile hiperbolelor care reprezintă culoarele de încredere a dreptei de regresie și a datelor experimentale sînt prezentate în figura 3, iar valorile numerice ale reprezentărilor grafice pentru experiența (6) sînt pentru:

dreapta de regresie

$$\pm\sqrt{0{,}000305 + 0{,}000334\ (X - 2{,}6467)^2}$$

puncte experimentale

$$\pm\sqrt{0{,}011894 + 0{,}000334\ (X - 2{,}6467)^2}$$

Culoarele de încredere reprezentate în figura 4, în coordonate normale, arată o dimensiune medie de $\pm 0{,}5\%$ pentru dreapta de regresie și de $\pm 1{,}5\%$ pentru punctele experimentale. Datele experimentale se încadrează în nivelul de semnificație ales.

Cunoscînd că fenomenul de dezactivare este monoton descrescător, s-a încercat capacitatea de extrapolare a funcției pe un șir de date experimentale. S-a constatat că stabilirea coeficienților ecuației dintr-un număr de 25 de date incrementale care permit o extrapolare pînă la 50—60 de date, după care abaterile au valori prea mari și sînt sistematice.

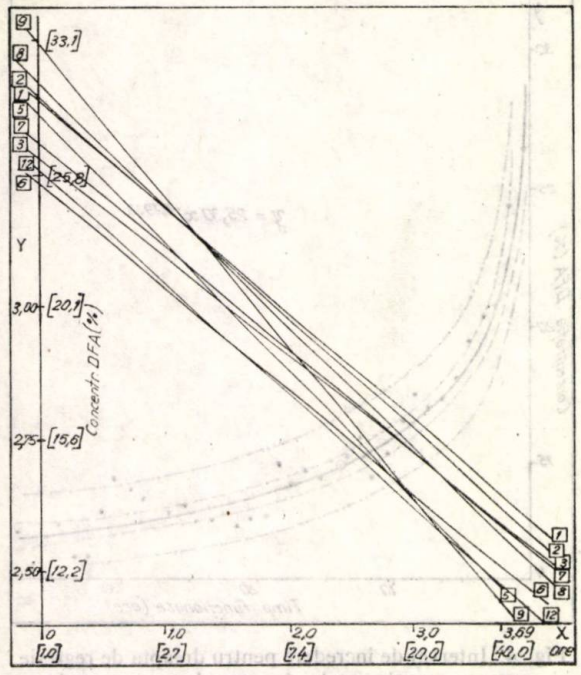


Fig. 5. Dreptele de regresie pentru ciclurile de sinteză succesive exprimate prin ecuația $\ln y = \ln b - m \ln x$.

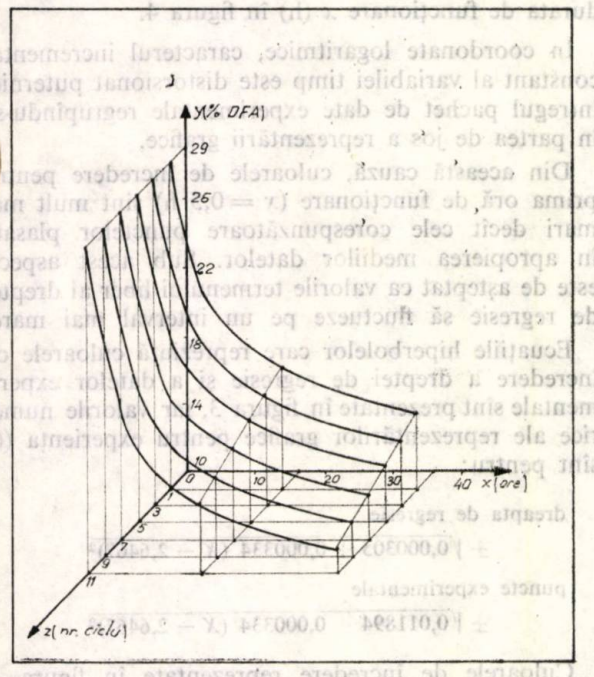


Fig. 6. Planul de corelație multiplă.

Polinoamele Cebîșev utilizate, în care variabilele concentrația de difenilamină (y) și timpul de funcționare (x) sînt introduse sub formă logaritmică, sînt dezvoltate pînă la gradul 4. Pentru una din experiențe, forma ecuației este:

$$Y = -9{,}8778 + 0{,}5197\ T_1 + 0{,}0702\ T_2 - 0{,}0279\ T_3 + 0{,}004\ T_4$$

iar termenul T se calculează cu relația:

$$T_n = \cos\left[n \arccos \frac{2X - X_{0,5} - X_{26,5}}{X_{26,5} - X_{0,5}}\right]$$

Rezolvarea polinoamelor conduce la o abatere reziduală mult mai mică decît în celelalte corelări utilizate.

Capacitatea de extrapolare a lor a fost testată în condiții identice de la 25 la 100 h funcționare, polinoamele Cebîșev fiind în bună concordanță cu datele experimentale.

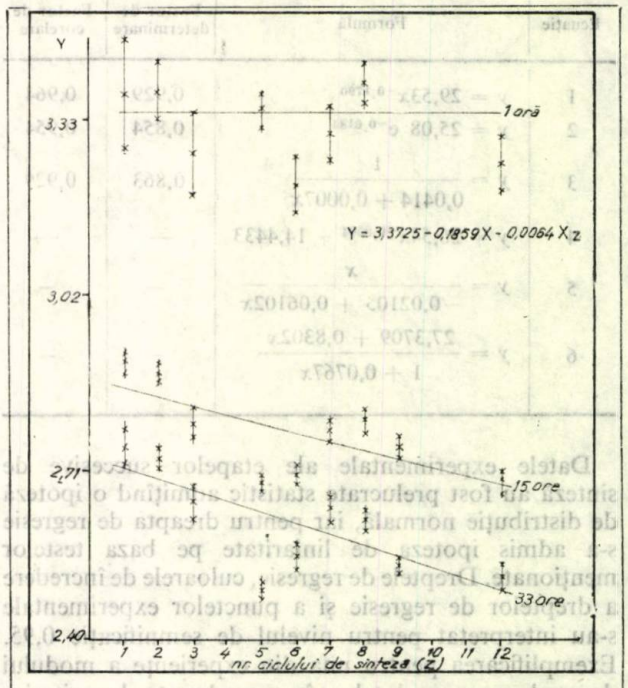


Fig. 7. Proiecția pe planul $Y - Z$ a dreptelor de regresie și a intervalului de încredere pentru cicluri succesive de sinteză la aceeași timpi de funcționare.

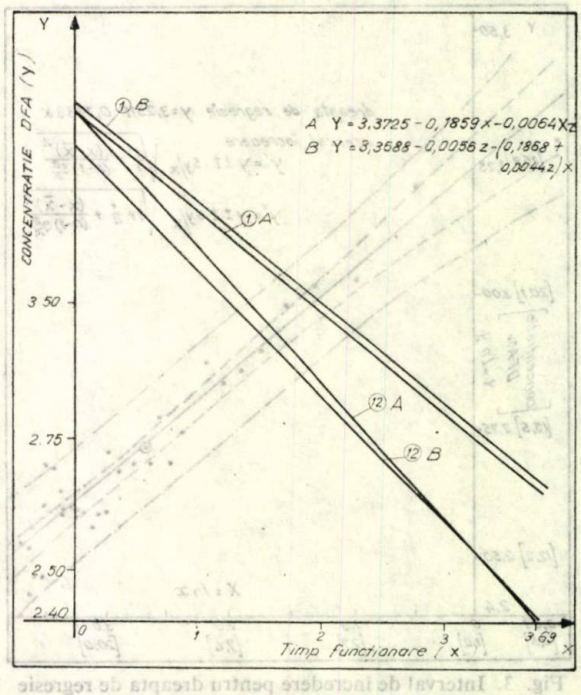


Fig. 8. Ecuații de corelare multiplă: concentrație — timp — număr de cicluri de sinteză.

În cadrul experienţelor succesive, efectuate în aceleaşi condiţii, pe acelaşi catalizator, s-a urmărit şi descreşterea totală a activităţii catalizatorului de la ciclu la ciclu. Rezultatele experimentale ale variaţiei concentraţiei de difenilamină în timp pentru experienţele succesive sînt reprezentate prin dreptele de regresie în figura 5.

Între două experienţe succesive, nu sînt observabile diferenţe semnificative care să permită evaluarea ratei de dezactivare. Se remarcă o scalare a dreptei de regresie în ordinea ciclurilor pentru zona finală a determinărilor, zonă în care se regrupează cele mai multe puncte experimentale, prin schimbarea coordonatelor.

Pentru evaluarea performanţelor totale ale catalizatorului, concentraţia de difenilamină trebuie să se coreleze şi cu timpul efectiv de lucru, ceea ce este echivalent cu o corelare cu numărul de cicluri (z), deoarece timpii de lucru pe ciclu ai catalizatorului sînt practic egali.

Corelarea concentraţiei cu timpul de sinteză se bazează pe un număr mai mare de date şi din această cauză coeficientul de corelare este mare. Corelarea concentraţiei cu numărul de cicluri se bazează pe un număr redus de date, coeficientul de corelare este mic şi din această cauză s-au propus două tipuri de ecuaţii pentru planul de regresie:

$A.\ Y = 3{,}3725 - 0{,}1859\ X - 0{,}0064\ Xz$

$B.\ Y = (3{,}3688 - 0{,}0056\ z) - (0{,}1868 + 0{,}0044\ z)\ X$

Suprafaţa de regresie pentru ecuaţia A este prezentată în figura 6.

Interpretarea acestei reprezentări se poate face mai bine prin proiecţiile pe planul $Y - Z$ (fig. 7) a dreptelor de regresie pentru timp de funcţionare (x) 1, 15 şi 33 h. Corespunzător ciclului de sinteză (z) se reprezintă proiecţiile dreptelor de regresie din figura 5 şi a hiperbolelor de încadrare pentru acelaşi timp.

Se constată că în prima oră de funcţionare corelarea cu (z) nu este determinată şi că descreşterea totală a activităţii catalizatorului poate fi observată la un coeficient de corelare de 0,75, corespunzător orelor de funcţionare 15 şi 33.

Lipsa de corelare pentru primele ore de funcţionare în sinteză atrage atenţia asupra uşurinţei cu care se poate greşi în determinările cinetice, în care se extrapolează o viteză iniţială. Chiar şi la un număr mare de date experimentale, ca în cazul prezentat pentru acest domeniu iniţial, intervalele hiperbolelor de încadrare pentru dreptele de regresie sînt cele mai mari, iar fluctuaţiile nu permit observarea unei dezactivări sistematice cu ciclul de lucru (z).

Reprezentarea celor două ecuaţii (fig. 8) permite o evaluare a ratei de descreştere a activităţii catalizatorului de 1,5%/ciclu, aceeaşi indiferent de tipul de corelaţie utilizat.

Prin această metodă, coroborată cu o analiză economică, se poate obţine o evaluare a numărului minim de cicluri, respectiv, a timpului total util de funcţionare a unui catalizator de acest tip.

Bibliografie

1. *** Brevet Franţa, nr. 2310997, 1976.
2. KEHE, H. J., şi ROGER, T. J., Brevet S.U.A. nr. 3017619, 1963.
3. VDOVIN, N. M., VDOVIN, C. N., şi SAVIN, R. S., Brevet U.R.S.S. nr. 411743, 1978.
4. VDOVIN, N. M., VDOVIN, C. N., şi SAVIN R. S., Brevet U.R.S.S. nr. 749824, 1980.
5. MRAVEC, D., LICHVAR, P., MILAN, P., UHLAR, J., şi CVENGROSOVA, Z., Chemichy Prumysl. 7, 1981, p. 356.
6. UHLAR, J., MILAN, P., MRAVEC, D., CVENGROSOVA, Z., HRUSOVSKÝ, M., şi VALIGOVA, M. Chemichy Prumysl, 6, 1981, p. 300.
7. HEROLD, E., şi CHAMBERLAIN, H., Industrial and Engineering Chemistry, 42, nr. 8, 1980, p. 1950.
8. ETTEL, V. şi PASEK, I., Brevet R.S.C. nr. 98646, 1960.
9. OGASAVOARA, S. şi KAZUMICHI HAMAYA YOZA KITAJIMA, Journal of Catalysis, 25, 1972, p. 105
10. PÎRVULESCU, A., TEUŞDEA, G. M. şi HERŞCOVICI, J., Brevet R.S.R. nr. 55583, 1969
11. HERŞCOVICI, J., BOTA, T. şi TEUŞDEA, G. M., Brevet R.S.R. nr. 66851, 1975
12. CROW, E., şi DAVIS, F. A., „Statistics Manual" — Dover Publication Inc. — New York. 1960.
13. AIVAZIAN, S., „Etude Statistique des dependances" Ed. Mir Moscova, 1970.
14. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică" Ed. Tehnică Bucureşti, 1971.

Intrat în redacţie: 14. XII. 1985.

recenzii

A. I. VOLPERT şi S. I. HUDJAEV: **Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics. Analiza matematică în clase de funcţii discontinue şi ecuaţiile fizicii matematice.** Martinus Nijhoff Publishers, Olanda, 1985, 678 pag.

Fizica şi chimia — în special chimia fizică — folosesc un instrument matematic care necesită, de multe ori, studierea ecuaţiilor fizicii matematice. Aplicarea acestor ecuaţii cere, în ultimul timp, cunoaşterea metodelor analizei funcţionale. Cartea se ocupă cu prezentarea teoriei spaţiilor BV (spaţii de funcţii ale căror derivate generalizate sînt măsuri — în sensul matematic al cuvîntului) şi cu aplicaţiile lor, prin intermediul fizicii matematice, în cinetica chimică şi în teoria combustiei. Cartea este accesibilă oricărui cunoscător al bazelor analizei matematice, cu atît mai mult cu cît în prima parte (cartea are patru părţi) se prezintă fundamentele analizei matematice, ale algebrei liniare şi ale teoriei măsurii. Se definesc funcţionalele liniare şi se descrie pe scurt metoda aproximaţiilor succesive. Partea a doua prezintă conţinutul de bază al cărţii, analiza în spaţiile BV, a căror utilitate în fizica matematică şi, prin aceasta, şi în chimia fizică, este arătată în ultimele două părţi. În această parte, se defineşte şi spaţiul BV^2, se dau forma diferenţială a legilor de conservare şi condiţiile de discontinuitate. Studierea ecuaţiilor fizicii matematice este legată de teoria valorilor de frontieră. Partea a treia a cărţii prezintă diferite aspecte ale utilizării spaţiilor BV în domeniul fizicii matematice în strînsă legătură cu problemele valorilor de frontieră. Spaţiile BV prezintă avantajul posibilităţii de a generaliza anumite aspecte din teoria valorilor de frontieră, ceea ce permite o simplificare a discutării lor. Se trec în revistă ecuaţiile diferenţiale cu derivate parţiale ordinare, liniare şi quasiliniare eliptice, parabolice, cărora li se studiază nu numai rezolvabilitatea dar şi stabilitatea, valorile proprii şi funcţiile proprii, funcţionalele pozitiv definite. În legătură cu teoria stabilităţii, se dă metoda funcţiei Liapunov, iar pentru poziţia de echilibru a unui sistem de două ecuaţii se defineşte conceptul de ciclu limită. Pentru ecuaţiile eliptice quasiliniare, autorii dau noi rezultate, pe lîngă cele cunoscute.

Partea a patra prezintă aplicarea celor expuse în unele domenii ale chimiei fizice. Se prezintă un model al desfăşurării neizoterme a unei reacţii chimice, curgerea neizotermă a unui lichid vîscoelastic sub o deformare omogenă, teoria combustiei. Pentru reacţiile reversibile, se studiază echilibrul şi stabilirea unui regim staţionar. Metoda concentraţiilor quasistaţionare este aplicată reacţiilor reversibile rapide. Pentru ecuaţiile matematice ale cineticii chimice se definesc grafuri ale reacţiilor. Cartea se încheie cu o bogată bibliografie.

C. MISDOLEA

ILIE MUJA

Sinteza acidului 3,3′,4,4′-benzofenontetracarboxilic

C.Z.: 547.595

Se prezintă rezultatele obținute la sinteza acidului 3,3′, 4,4′-benzofenontetracarboxilic prin oxidare cu acid azotic a unor di(o-xilil) alcani. Spre deosebire de reacția de condensare a o-xilenului cu paraformaldehidă, din care rezultă cei trei izomeri posibili, reacția de condensare cu paraldehidă decurge selectiv în izomerul simetric avînd structura 3,3′,4,4′. Oxidarea 1,1′-di(o-xilil)etanului cu acid azotic prin trei trepte succesive de reacție conduce la un randament de 85% moli acid 3,3′,4,4′-benzofenontetracarboxilic.

The paper presents the results obtained in the synthesis of the 3,3′, 4,4′-benzofenontetracarboxylic acid by the oxidation of certain di(o-xylil)alkanes with azotic acid. Unlike the condensation reaction of o-xylil with paraformaldehyde from which three possible isomers result, the condensation reaction with paraldehyde selectively produces the symmetrical isomer with a 3,3′, 4,4′ structure. The oxidation of 1.1-di(o-xylil)ethane with azotic acid in three successive reaction steps occurs with a yield of 85% 3,3′, 4,4′-benzofenontetracarboxylic acid.

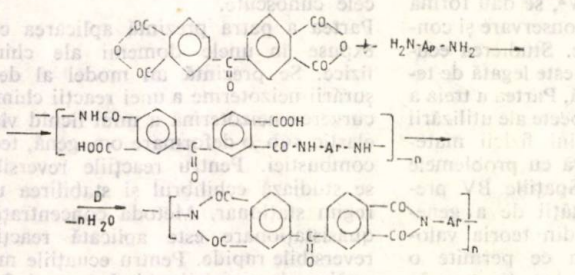
В работе представлены результаты, полученные при синтезе 3,3′, 4,4′-бензофенонтетракабоксильной кислоты путем окисления некоторых ди(о-ксилил)алканов азотной кислотой. В отличие от реакции конденсации о-ксилола с параформальдегидом, в результате которой образуются три возможных изомера, реакция конденсации с паральдегидом протекает селективно в направление симметричного изомера со структурой 3,3′, 4,4′. Окисление 1,1′-ди(о-ксилил) этана азотной кислотой в трех последовательных этапах реакции дает выход 3,3′, 4,4′-бензофенонтетракарбоксильной кислоты, равный 85% мол.

Dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic (DABT) prezintă un interes major în obținerea unor noi tipuri de polimeri termostabili, solicitați de industriile electrotehnică, electronică, navală, aeronautică și spațială [1].

Derivații polimerici pe bază de DABT, în multiple aplicații ce se cunosc, prezintă performanțe ridicate, ca:

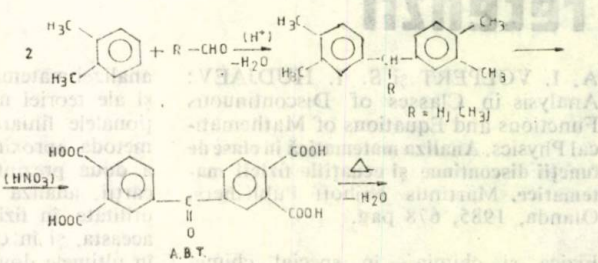
— stabilitate termică și rezistență mecanică;
— excelente proprietăți electrice pe un domeniu larg de temperaturi (−30°÷+ 500°C);
— rezistență la chimicale și solvenți;
— stabilitate la radiații nucleare.

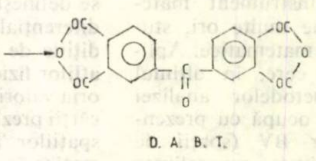
Stabilitatea termică de excepție a poliimidelor obținute prin reacția de policondensare a DABT cu diamine aromatice [2] este conferită de gruparea cetonică ce leagă cele două nuclee benzenice ale anhidridei ftalice într-o structură deosebit de stabilă:



Dr. chim. ILIE MUJA, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării—Ploiești.

Această dianhidridă aromatică [3] este obținută prin condensarea *o*-xilenului cu aldehide alifatice, urmată de oxidarea cu acid azotic a structurii alchilaromatice rezultate și de anhidrizarea acidului benzofenontetracarboxilic (ABT):





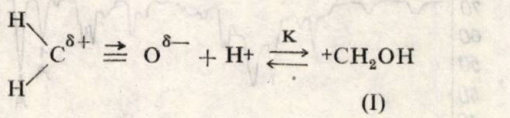
În această lucrare, sînt prezentate rezultatele cercetărilor în acest domeniu, care au urmărit elucidarea unor aspecte privind distribuția izomerilor la condensarea *o*-xilenului cu aldehide alifatice și elabo-

rarea unei noi tehnici de oxidare cu acid azotic a derivaților alchilaromatici la acizi policarboxilici.

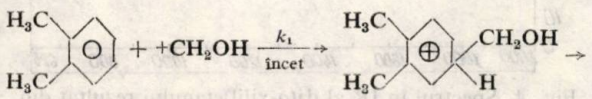
1. *Reacția o-xilenului cu aldehide alifatice*

Reacția hidrocarburilor metilbenzenice cu aldehide alifatice este catalizată de acizi, cei mai uzuali fiind: acidul sulfuric, acizii benzen sulfonic și *p*-toluensulfonic.

Această reacție reprezintă de fapt o substituție electrofilă la carbonul aromatic, specia electrofilă fiind carbocationul rezultat din interacțiunea aldehidei cu protonul acidului:



(I)



(II) (III)

$$\rightarrow (CH_3)_2C_6H_3-\overset{+}{C}H_2 + H_2O$$

(IV)

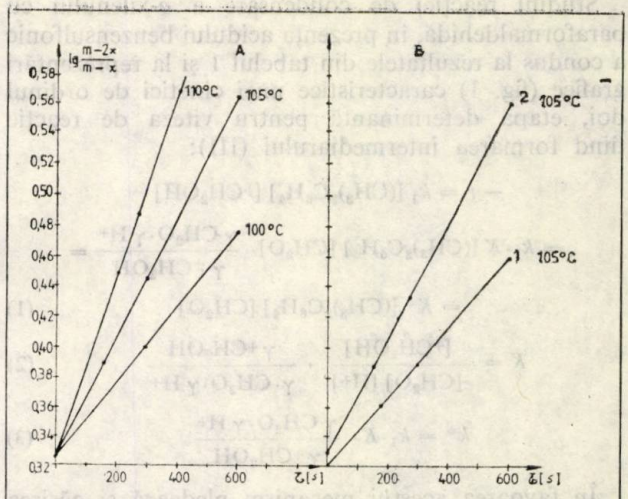


Fig. 1. Evoluția cu timpul de reacție a funcției $\lg \frac{m-2x}{m-x}$:
A: — concentrație *o*-xilen = 6,4 moli·l^{-1}; — concentrație aldehidă = 3 moli·l^{-1}; — concentrație catalizator = 0,8 moli·l^{-1};
B: — 1 — concentrație catalizator = 0,5 moli·l^{-1}; — 2 — concentrație catalizator = 0,8 moli·l^{-1}.

În ultima etapă, cationul benzilic (IV) reacționează cu hidrocarbura aromatică, după un mecanism SE_2: E

$$(CH_3)_2C_6H_3-\overset{+}{C}H_2 + H_4C_6(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{rapid}} \rightarrow [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH_2 + H^+$$

Tabelul 1

REZULTATELE STUDIULUI CINETIC AL REACȚIEI DE CONDENSARE A *o*-XILENULUI CU PARAFORMALDEHIDĂ, ÎN PREZENȚA ACIDULUI BENZOSULFONIC

Temperatura °C	Concentrație *o*-xilen (*m*) moli·l^{-1}	Concentrație aldehidă (*m*), moli·l^{-1}	Concentrație catalizator, moli·l^{-1}	Timp, s	Conversia (*x*) moli·l^{-1}	lg $(n-x)$	lg $\frac{m-2x}{n-x}$	$\frac{k\cdot10^4}{\text{l·mol·s}^{-1}}$
100	6,4	3	0,8	300	2,15	−0,07	0,398	1,66
				600	2,60	−0,397	0,476	1,67
105	6,4	3	0,8	150	2,10	−0,046	0,389	2,60
				300	2,50	−0,301	0,448	2,66
				600	2,76	−0,62	0,564	2,65
110	6,4	3	0,8	180	2,54	−0,337	0,457	4,60
				240	2,64	−0,444	0,493	4,65
				360	2,77	−0,638	0,572	4,63
105	6,7	3,2	0,5	150	2,2	—	0,361	1,62
				300	2,55	−0,19	0,390	1,60
				600	2,88	−0,495	0,466	1,65
105	6	2,8	1,1	300	2,4	−0,398	0,477	3,28
105	5,8	2,7	1,5	300	2,39	−0,51	0,518	4,27
105	7	1,6	0,52	150	0,32	—	0,69	1,7
				300	0,66	−0,033	0,778	1,9
				600	0,95	−0,188	0,894	1,84
110	7	1,6	0,52	150	0,55	−0,022	0,748	3,04
				300	0,90	−0,155	0,869	3,26
				600	1,27	−0,51	1,13	3,45

Studiul reacţiei de condensare a *o*-xilenului cu paraformaldehidă, în prezenţa acidului benzensulfonic a condus la rezultatele din tabelul 1 şi la reprezentări grafice (fig. 1) caracteristice unei cinetici de ordinul doi, etapa determinantă pentru viteza de reacţie fiind formarea intermediarului (III):

$$-r = k_1\,[(CH_3)_2C_6H_4]\,[{}^+CH_2OH] =$$

$$= k_1 \cdot K\,[(CH_3)_2C_6H_4]\,[CH_2O] \cdot \frac{\gamma\,CH_2O \cdot \gamma\,H^+}{\gamma\,{}^+CH_2OH} =$$

$$= K^*\,[(CH_3)_2C_6H_4]\,[CH_2O] \qquad (1)$$

$$K = \frac{[{}^+CH_2OH]}{[CH_2O]\,[H^+]} \cdot \frac{\gamma\,{}^+CH_2OH}{\gamma \cdot CH_2O \cdot \gamma\,H^+} \qquad (2)$$

$$k^* = k_1 \cdot K \cdot \frac{\gamma\,CH_2O \cdot \gamma\,H^+}{\gamma\,{}^+CH_2OH} \qquad (3)$$

În favoarea acestui mecanism pledează şi găsirea unei dependenţe liniare a logaritmului constantei de viteză, în funcţie de logaritmul concentraţiei acidului protonic introdus în reacţie (fig. 2).

$$\log k^* = \log[H^+] + \log(k_1 \cdot K) + \log \frac{\gamma\,CH_2O \cdot \gamma\,H^+}{\gamma\,{}^+CH_2OH} =$$

$$= \log[H^+] + ct \qquad (4)$$

Cercetările efectuate în domeniul utilizării poliimidelor pe bază de DABT au condus la concluzia că numai cele obţinute din dianhidrida avînd structura simetrică — 3,3′, 4,4′ — tetracarboxilică au performanţe superioare în privinţa proprietăţilor termice, mecanice şi electrice.

O estimare calitativă a distribuţiei izomerilor rezultaţi din reacţia *o*-xilenului cu aldehide alifatice, pe baza densităţilor electronice din poziţiile nesubstituite, indică prezenţa structurilor conţinînd nucleele benzenice 1,2,4 — şi 1,2,3 — trisubstituite. Aceste structuri au fost evidenţiate de Farberov [5] prin analiza produşilor rezultaţi din hidrocracarea catalitică la 400—450°C a di(*o*-xilil)alcanilor obţinuţi din

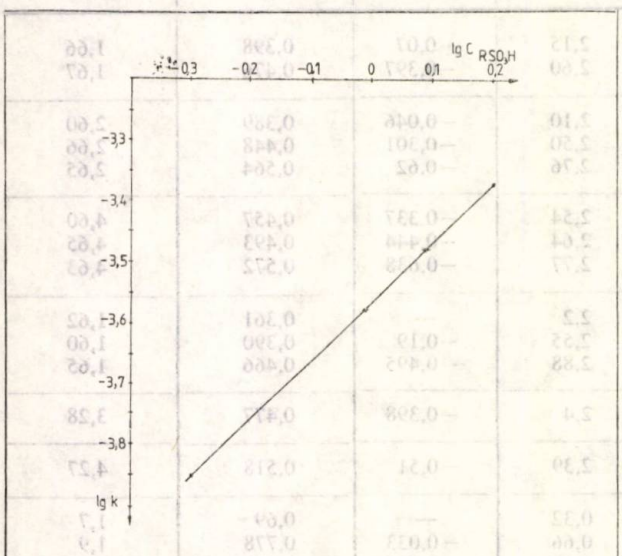


Fig. 2. Dependenţa logaritmului constantei de viteză de logaritmul concentraţiei de catalizator introdus în reacţia de condensare a *o*-xilenului cu paraformaldehidă (temperatură 105°C; concentraţie *o*-xilen = 6,4 moli·l^{-1}; concentraţie aldehidă = 3 moli·l^{-1}.

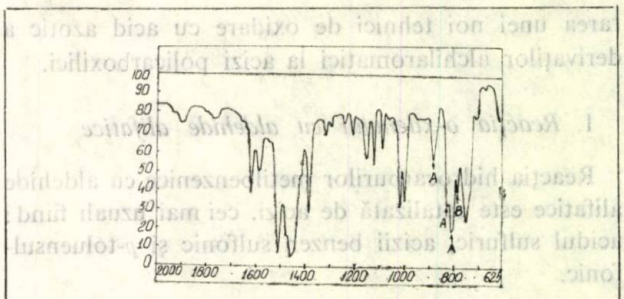


Fig. 3. Spectrul în IR al di(*o*-xilil)metanului.

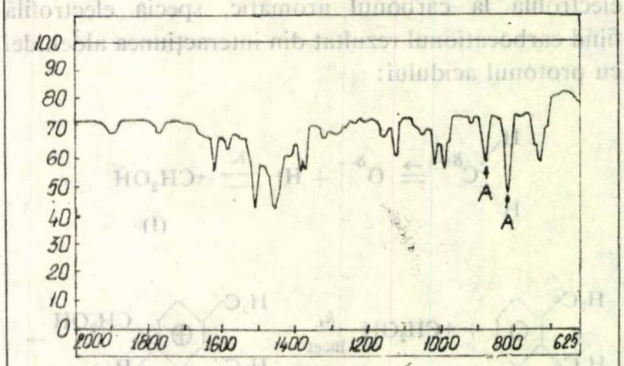


Fig. 4. Spectrul în IR al di(*o*-xilil)etanului rezultat din reacţia *o*-xilenului cu acetaldehidă.

o-xilen şi aldehide alifatice. Distribuţia izomerilor rezultată după această metodă poate fi şi rezultatul reacţiilor competitive de izomerizare a alchilaromaticelor, activate de catalizatorul de hidrocracare utilizat (oxizi de Mo şi Co depuşi pe Al_2O_3).

Contribuţia factorilor sterici poate influenţa şi chiar determina, în unele cazuri, selectivitatea reacţiei de substituţie electrofilă la carbonul aromatic.

Sub acest aspect, se poate anticipa o selectivitate ridicată a reacţiei de condensare a *o*-xilenului cu acetaldehidă, în comparaţie cu aldehida formică, ca urmare a cerinţelor sterice mai modeste ale speciei $^+CH_2OH$, în raport cu cele create de gruparea $^+CH - OH$, mult mai voluminoasă.

$$\begin{array}{l} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Rezultatele obţinute de Ahmetov la condensarea *o*-xilenului cu acetaldehidă [6] infirmă această ipoteză, din reacţie rezultînd toţi izomerii posibili conţinînd nucleele benzenice 1,2,4 — şi 1,2,3 — trisubstituite (43% A — A; 22,5% A — B şi 24,5% B — B).

Controversele generate de distribuţia izomerilor reacţiei *o*-xilenului cu aldehide alifatice a determinat urmărirea compoziţiei în izomeri a di(*o*-xilil)metanului (DXM) şi a 1,1′-di(*o*-xilil)etanului (DXE), utilizînd în acest scop spectroscopia în IR, spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară şi cromatografia.

Spectrul în IR al DXM (fig. 3) prezintă benzile de absorbţie de la 805—825 cm^{-1} atribuite nucleului benzenic 1,2,4 — trisubstituit, corespunzătoare celor doi H adiacenţi, şi banda vibraţiei de deformaţie de la 885 cm^{-1} a atomului de H izolat. În spectru, este prezentă şi banda de absorbţie a nucleului benzenic 1,2,3-trisubstituit de la 760—780 cm^{-1}.

Spre deosebire de spectrul DXM, spectrul în IR al DXE (fig. 4) prezintă numai benzile caracteristice nucleului benzenic 1,2,4-trisubstituit.

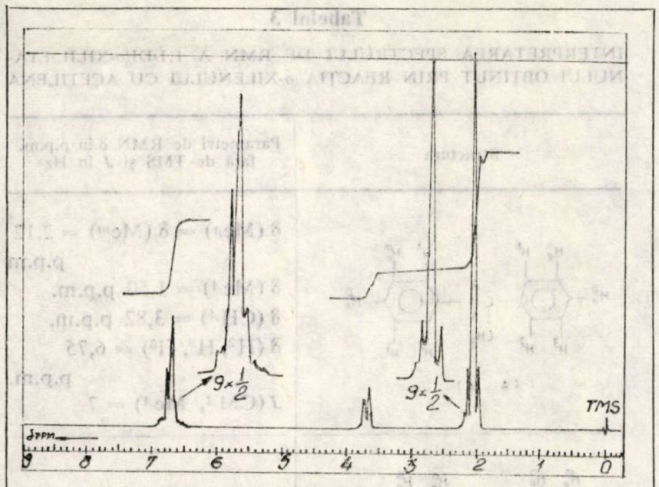


Fig. 5. Spectrul de RMN al di(*o*-xilil)metanului.

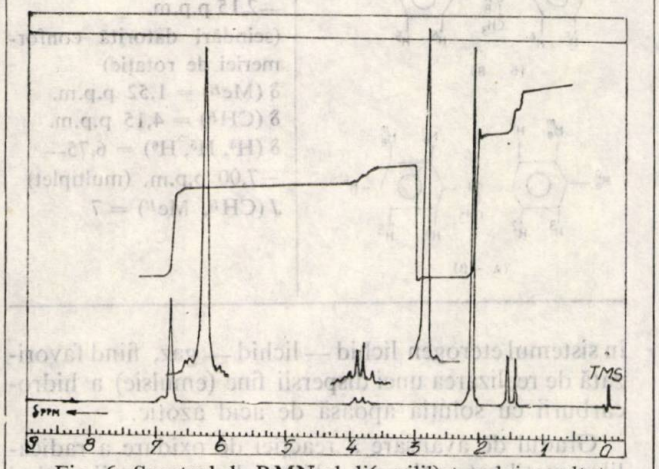
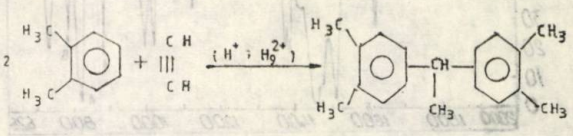


Fig. 6. Spectrul de RMN al di(*o*-xilil)etanului rezultat din reacția *o*-xilenului cu acetaldehidă.

Spectrele de RMN (fig. 5—6), a căror interpretare este redată în tabelul 2, conduc la același rezultat. Astfel, spectrul de RMN al DXM prezintă două semnale distincte la δ 3,67 p.p.m. și la δ 3,77 p.p.m., emise de grupa $-CH_2-$, fapt ce evidențiază prezența celor două nuclee aromatice trisubstituite. Din integrarea acestor semnale a rezultat o concentrație de 60±5% pentru inelul 1,2,4- și, respectiv, 40±5% pentru inelul benzenic 1,2,3-trisubstituit. Sînt prezente, de asemenea, în acest spectru, semnalele emise de cei patru radicali metil ai nucleelor benzenice (δ 2, 10) și semnalele protonilor aromatici (δ 6,72) provenite de la izomerul cu structura A—A. În acest spectru, apar și semnalele grupelor metil $\delta(Me^m)$; $\delta(Me^0) = 2{,}0 \div 2{,}20$ și un multiplet al protonilor aromatici $\delta\,(H^4, H^5, H^6) = 6{,}50 \div 6{,}90$ aparținînd izomerilor cu structurile B—B și A—B.

Spectrul de RMN al DXE (fig. 6) prezintă un dublet la δ 1,5 p.p.m., atribuit grupei CH_3^A, și un cvartet la δ 3,82 atribuit grupei CH^A ce unește cele două nuclee benzenice. Semnalul emis de cei patru metili legați de inelele benzenice este un singlet la δ 2,12 p.p.m., iar semnalele sistemului de protoni aromatici apar ca un spectru simplu în regiunea δ 6,75 p.p.m., ce nu poate fi rezolvat ca un spectru simplu de tipul A_2BX. Din integrarea semnalelor emise, rezultă prezența unui singur izomer, avînd cei patru metili identici, dispuși în pozițiile 3,3′, 4,4′ (structura A—A).

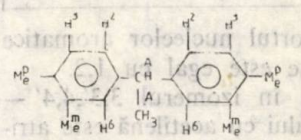
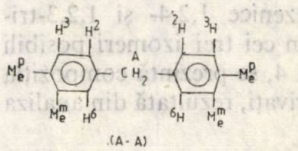
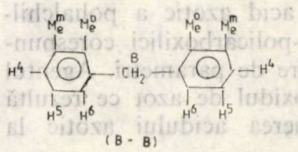
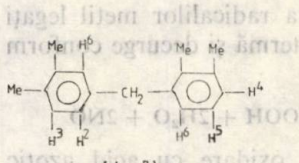
Așa cum s-a anticipat, reacția de condensare a *o*-xilenului cu acetaldehidă decurge cu o selectivitate superioară în izomerul 3,3′, 4,4′. În sprijinul acestei selectivități, vin și spectrele DXE obținut din *o*-xilen și acetilenă:



Spectrul în IR al DXE (fig. 7) sintetizat pe această cale indică prezența inelelor benzenice 1,2,4- și 1,2,3-trisubstituite, fiind asemănător cu spectrul DXM. Spre deosebire de spectrul de RMN al DXM, spectrul de RMN al DXE obținut prin alchilarea *o*-xilenului cu acetilenă (fig. 8 și tabelul 3) diferă prin spectrul semnalelor grupei CH, ce este constituit din două cvartete, cel de la δ 3,82 p.p.m. corespunzător grupei $-\underset{|}{CH}-$ din izomerul A—A și cel de la δ 4,15 p.p.m., ce este atribuit grupei $-\underset{|}{CH}-$, aparținînd nucleului benzenic 1,2,3-trisubstituit. Din integrarea acestor

Tabelul 2

INTERPRETAREA SPECTRELOR DE RMN A 1,1-DI(*o*-XILIL)ETANULUI ȘI 1,1-DI(*o*-XILIL)METANULUI REZULTATE DIN REACȚIA *o*-XILENULUI CU PARALDEHIDĂ ȘI PARAFORMALDEHIDĂ

Structura	Parametri de RMN δ în p.p.m. față de TMS și *J* în Hz
	$\delta\,(M_e^p) = \delta\,(M_e^m) =$ = 2,12 p.p.m. $\delta\,(M_e^A) = 1{,}50$, $\delta\,(CH^A) =$ = 3,82 p.p.m. $J(CH^A, Me^A) = 7$ $\delta\,(H^2, H^3, H^4) = 6{,}75$ p.p.m.
 (A-A)	$\delta\,(M_e^p) = \delta\,(Me^m) = 2{,}10$ p.p.m. $\delta\,(CH_2^A) = 3{,}67$ p.p.m. $\delta\,(H^2, H^3, H^6) = 6{,}72$ p.p.m.
 (B-B)	$\delta\,(Me^m)$, $\delta\,(Me^0) = 2{,}00 -$ — 2,200 p.p.m. (scindări datorită conformeriei de rotație) $\delta\,(CH_2^B) = 3{,}77$ p.p.m. $\delta\,(H^4, H^5, H^6) = 6{,}50-$ — 6,90 p.p.m. (multiplet)
 (A-B)	

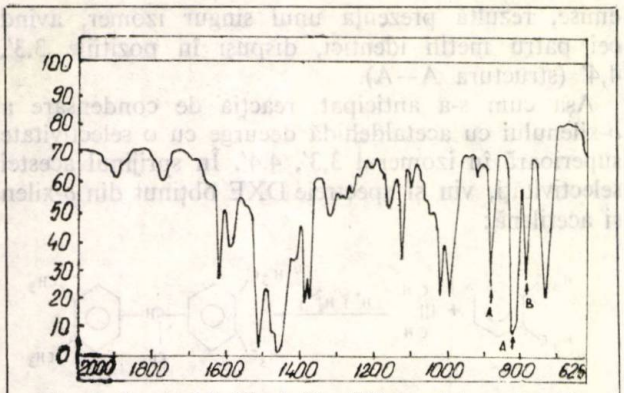


Fig. 7. Spectrul în IR al di(*o*-xilil)etanului rezultat din reacţia *o*-xilenului cu acetilenă.

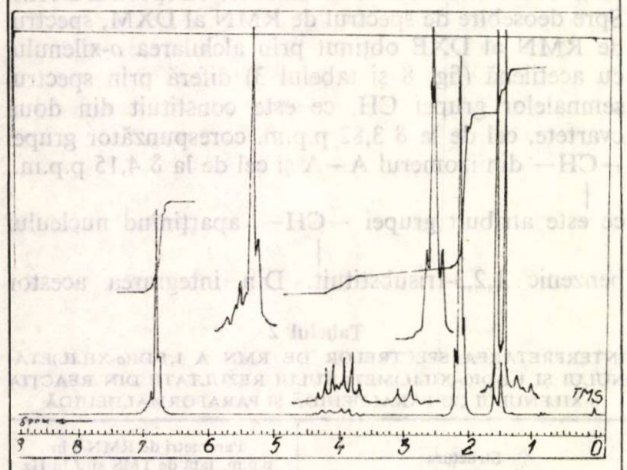


Fig. 8. Spectrul de RMN al di(*o*-xilil)etanului rezultat din reacţia *o*-xilenului cu acetilenă.

semnale a rezultat că raportul nucleelor aromatice 1,2,4 — şi 1,2,3-trisubstituite este egal cu 1,2.

Selectivitatea mai mică în izomerul 3,3',4,4' — rezultat din reacţia *o*-xilenului cu acetilenă este atribuită mecanismului de reacţie diferit, în care nu intervin factorii sterici.

Spectrele de RMN indică numai distribuţia cantitativă a nucleelor benzenice 1,2,4- şi 1,2,3-trisubstituite ce sînt prezente în cei trei izomeri posibili ai DXM şi DXE. În tabelul 4, se prezintă compoziţia reală în izomeri a acestor derivaţi, rezultată din analiza cromatografică.

2. *Oxidarea succesivă cu acid azotic a DXE*

În general, oxidarea cu acid azotic a polialchilbenzenilor la acizii benzen-policarboxilici corespunzători necesită condiţii severe de parametri. Agentul oxidant propriu-zis este dioxidul de azot ce rezultă „in situ" prin descompunerea acidului azotic la 135—140°C.

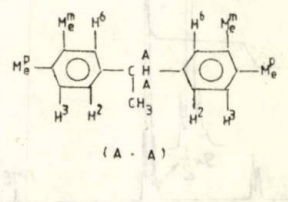
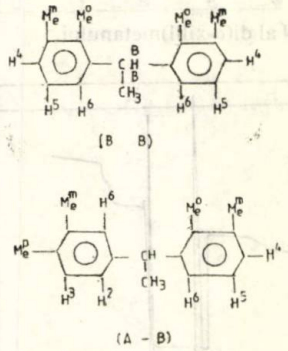
Oxidarea cu acid azotic a radicalilor metil legaţi de nucleul benzenic este exotermă şi decurge conform ecuaţiei:

$$-CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow -COOH + 2H_2O + 2NO$$

Realizarea procesului de oxidare cu acid azotic necesită aparatură rezistentă la presiune şi la coroziunea acidului şi a oxizilor de azot. Reacţia decurge

Tabelnl 3

INTERPRETAREA SPECTRULUI DE RMN A 1,1-DI(*o*-XILIL)ETANULUI OBŢINUT PRIN REACŢIA *o*-XILENULUI CU ACETILENĂ

Structura	Parametri de RMN δ în p.p.m. faţă de TMS şi *J* în Hz
 (A - A)	δ (Me^p) = δ (Me^m) = 2,12 p.p.m δ (Me^A) = 1,50 p.p.m. δ (CH^A) = 3,82 p.p.m. δ (H^2, H^3, H^6) = 6,75 p.p.m. *J* (CH^A, Me^A) = 7
 (B B) (A - B)	δ (Me^p), δ(Me^m) = 2,05—2,15 p.p.m. (scindări datorită conformeriei de rotaţie) δ (Me^B) = 1,52 p.p.m. δ (CH^B) = 4,15 p.p.m. δ (H^4, H^5, H^6) = 6,75—7,00 p.p.m. (multiplet) *J* (CH^B, Me^B) = 7

în sistemul eterogen lichid — lichid — gaz, fiind favorizată de realizarea unei dispersii fine (emulsie) a hidrocarburii cu soluţia apoasă de acid azotic.

Gradul de avansare a reacţiei de oxidare a radicalilor metil este asigurat, alături de parametrii optimi (temperatură, presiune, timp, concentraţie acid azotic şi raport molar acid : hidrocarbură) şi de eliminarea din zona de reacţie a entalpiei de oxidare şi a monoxidului de azot rezultat.

Presiunea în sistem se menţine la valoarea necesară pentru ca reactanţii şi produşii de oxidare să rămînă în fază condensată la temperatura respectivă. În general, presiunea se situează în limitele 14 ÷ 24 at, în funcţie de structura hidrocarburii alchilaromatice supusă oxidării.

Tabelul 4

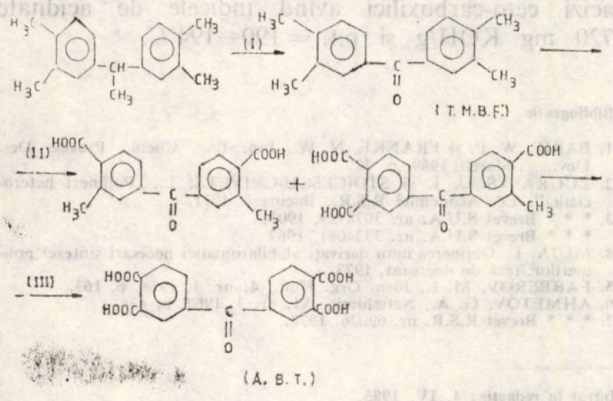
COMPOZIŢIA DE IZOMERI A DXE ŞI DXM REZULTATĂ DIN ANALIZA CROMATOGRAFICĂ

	Compoziţia în izomeri rezultată din analiza cromatografică a unor diarilalcani			
	structura izomerului			
	A—A	A—B	B—B	alţi compuşi
1,1'-bis(*o*-xilil) obţinut din *o*-xilen şi paraldehidă	92	6,5	0	1,5
1,1'-bis(*o*-xilil)etan obţinut din *o*-xilen şi acetilenă	52,5	46,5	1,5	—
1,1'-bis(*o*-xilil)metan	60,5	36	2,5	1

Specific oxidării polimetilbenzenilor este scăderea vitezei de reacție, odată cu creșterea acidității organice, ca urmare a electronegativității funcțiilor carboxilice formate în etapa inițială și, din această cauză, pentru oxidarea metililor reziduali sînt necesare condiții mai severe de oxidare. Pe de altă parte, în aceste condiții severe de oxidare sînt favorizate și reacțiile de nitrare a nucleului aromatic și de rupere oxidativă a legăturilor $-C-C-$.

Particularitatea oxidării cu acid azotic a DXE și DXM constă în susceptibilitatea mai pronunțată la oxidare a legăturilor $-CH_2-$ și $-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-$ dintre cele două nuclee benzenice. Formarea în condiții mai blînde de parametri a funcției cetonice conducînd la o structură mai stabilă, așa cum este tetrametilbenzofenona, împiedică ruperea oxidativă a legăturii alcanice dintre nucleele aromatice. Delimitarea condițiilor optime de oxidare a DXE la tetrametilbenzofenonă, cît și a condițiilor pentru transformarea parțială a metililor laterali în funcții carboxilice este posibilă prin realizarea „in situ" a concentrației și a cantității de acid azotic necesară oxidării, concomitent cu ridicarea gradată a temperaturii și a presiunii în zona de reacție.

Oxidarea succesivă a DXE [7], ce implică următoarele trei trepte de reacție:



a condus la o reducere pronunțată a conținutului în acizii nitro-aromatici și benzen-policarboxilici inferiori (*o*-ftalic, trimetilic) rezultați prin reacțiile de nitrare a nucleului aromatic și de oxidare distructivă.

Realizarea procesului de oxidare a acestor structuri alchilaromatice prin cele trei trepte succesive de reacție a fost posibilă prin introducerea controlată în zona de reacție, unde se află la temperatura de 120—130°C sub agitare intensă amestecul de hidrocarbură — apă, a acidului azotic de concentrație 70%. Ca urmare a entalpiei de diluție a acidului azotic introdus în amestecul de apă—DXE, temperatura crește în această zonă la 135—140°C, cînd se declanșează procesul endoterm de descompunere a acidului azotic.

Amorsarea reacției de oxidare a legăturii dintre cele două nuclee aromatice este marcată de creșterea presiunii la 7—8 at, ca rezultat al degajării din reacție a monoxidului de azot. La această presiune, ce se menține prin purjarea gazelor rezultate, și la temperatura de 145 ÷ 155°C, are loc formarea cu un randament de 90—92% moli a tetrametilbenzofenonei. Cantitatea de acid azotic necesară în această treaptă este de 4 moli/mol DXE și, ca rezultat al condițiilor moderate de temperatură și concentrație acid azotic, viteza reacției de nitrare a nucleului benzenic este neglijabilă.

Exotermicitatea primei trepte de reacție asigură creșterea temperaturii la 160—165°C și a presiunii la 12—14 at, parametri ce sînt favorabili amorsării celei de-a doua trepte de oxidare. Temperatura în această etapă în care se produce transformarea metililor în carboxili este menținută la 175—180°C, prin dozarea în zona de reacție de acid azotic 70% într-o cantitate de 2,5 moli/radical metil. Formarea funcției carboxilice în condiții relativ moderate de temperatură și concentrație de acid, va diminua viteza reacției de nitrare a nucleului benzenic datorită efectului electronegativ (substituent de ordinul II) al acesteia. Pe de altă parte, ca rezultat al caracterului electronegativ al funcției carboxilice, viteza reacției de oxidare a radicalilor metil reziduali scade. Pentru a definitiva oxidarea la ABT, în ultima etapă a procesului, temperatura se ridică la 190—195°C și presiunea la 20—22 at, cu introducerea în sistem a diferenței de acid azotic pînă la cantitatea totală (20 moli/mol DXE).

Oxidarea succesivă a DXE [7] a condus la un randament de 85% A.B.T., față de 70% cît a rezultat la oxidarea într-o singură treaptă. Randamentul global în acizi benzenpolicarboxilici se ridică la 95%, după separarea prin cristalizare a ABT (circa 90% din cantitatea totală) se mai separă un amestec de acizi carboxilici constituit din acid trimetilic, *o*-ftalic și cantități reduse de ABT.

Partea experimentală

Condensarea o-xilenului cu paraformaldehidă

Într-un vas de reacție din sticlă de 2,5 l, cu manta pentru încălzire sau răcire, echipat cu agitator, termometru și refrigerent de reflux, se introduc 1 300 g *o*-xilen și 130 g paraformaldehidă. Se ridică temperatura la 60°C și se introduc în decursul a 20 min, sub o agitare puternică, 250 g acid benzensulfonic topit. Reacția de condensare fiind exotermă, temperatura este menținută la 90—95°C prin vehicularea în mantaua vasului de reacție a unui flux de agent termic avînd temperatura de 60—65°C. După 10 min de menținere la această temperatură, se separă prin decantare cele două faze, faza organică se spală cu o soluție de 10% NaOH pînă la *p*H neutru, după care este supusă fracționării pe o coloană cu umplutură. Se obțin 740 g DXM avînd următoarele caracteristici:

pf = 160°C/5 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}5680$ și $d_4^{20} = 0{,}9820$.

Spectrul în IR a fost înregistrat la un aparat UNICAM-SP-200 în pastilă de KBr, iar spectrul de RMN la un aparat JÖEL — 60 M Hz, în CCl_4.

Separarea cromatografică a fost realizată pe o coloană avînd lungimea de 3 m și diametrul de 3 mm, umplutura fiind constituită din 7% Apiezon +5% Bentonă 34 pe Cellite—22 (80—100 mesh).

Gradul de avansare a reacției a fost determinat prin dozarea aldehidei formice.

Condensarea o-xilenului cu paraldehidă

În vasul de reacție se introduc 800 g *o*-xilen, se pornește agitarea și se adaugă în continuare 800 g acid sulfuric de 96%. Se răcește amestecul la 0°C prin vehicularea în mantaua vasului a unui flux de solă cu temperatura de −5°C, după care se dozează în decursul a două ore, 640 g amestec constituit din 500 g *o*-xilen și 140 g paraldehidă, temperatura menținîndu-se în limitele 0 ÷ 2°C.

Faza organică rezultată după separarea acidului sulfuric este supusă, în continuare, operațiilor de spălare — neutralizare și fracționare, obținîndu-se 600 g DXE cu următoarele caracteristici:

$pf = 172 - 174°C/5$ mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}5622$; $d_4^{20} = 0{,}9742$.

Alchilarea o-xilenului cu acetilenă

În vasul de reacție se introduc 1 500 g *o*-xilen, 100 g acid sulfuric 96% și 3 g sulfat de mercur. Se răcește amestecul la 5°C sub o agitare intensă, după care se barbotează 44 μl acetilenă cu un debit de 12 l/h, temperatura menținîndu-se în intervalul 5—10°C. După separarea fazei acide, spălare, neutralizare și fracționare, se obțin 350 g DXE (pf = = 172,5—175/5 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}5620$).

Oxidarea cu acid azotic a DXE

Într-un reactor de titan avînd capacitatea de 25 l, cu manta pentru realizarea transferului termic, echipat cu sistem de agitare cu turație variabilă și condensator de reflux, se introduc 5 000 g apă și 2 000 g DXE. Sub o agitare intensă (800 rot/min) se încălzește amestecul apă—hidrocarbură la 130—135°C prin vehicularea în mantaua reactorului de ulei fierbinte cu temperatura de 140°C. Cu ajutorul unei pompe dozatoare de presiune se introduc în zona inferioară a reactorului de oxidare, 2 500 g acid azotic de 70%, în decurs de 30 min. Presiunea în sistem crește la 8 at, menținîndu-se la această valoare prin purjarea din sistem a oxizilor de azot. Temperatura în zona de reacție crește gradat la 160°C, menținîndu-se încă 10 min la această valoare pentru definitivarea oxidării legăturii alcanice la cetonă. În continuare, se introduc încă 6 400 g acid azotic în timp de 45 min, presiunea menținîndu-se la 14 ÷ 16 at și temperatura la 170—180°C. După alte 15 min de post-reacție, se ridică temperatura la 190—195°C prin vehicularea în mantaua reactorului de ulei fierbinte cu temperatura de 200°C. Se introduc în decurs de 30 min, 3 800 g acid azotic de 70% pentru oxidarea metililor reziduali, presiunea în sistem atingînd 20—22 atm. Se răcește amestecul din reactor la 25°C prin vehicularea în mantaua acestuia de ulei rece, se elimină presiunea din sistem și se continuă încă două ore agitarea la această temperatură. Cristalele de ABT sînt separate prin filtrare, sînt spălate cu apă rece pînă la îndepărtarea acidității minerale și sînt uscate în etuvă la 100°C și 200 mm col Hg. Rezultă 2 550 g ABT cu următoarele caracteristici:

— indice de aciditate = 625 mg KOH/g
— punct de topire = 220—222°C
— analiză elementară = 57,3%C; 2,98% H și 39,72%O.

Soluția rezultată din prima filtrare este supusă în continuare operației de îndepărtare la jumătate a apei prin evaporare. După răcirea la 25°C, filtrare, spălare cu apă rece și uscare în etuvă, se obțin 300 g acizi ceto-carboxilici avînd indicele de aciditate 720 mg KOH/g și p.t. = 190—194°C.

Bibliografie

1. BARIE, W. P. și FRANKE, N. W., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., , March, 1969, p. 72.
2. ZUGRĂVESCU, I. și STOICESCU-CRIVETZ, L., „Polimeri heterociclici", Ed. Academiei R.S.R., București, 1971.
3. * * * Brevet S.U.A. nr. 3078729, 1903.
   * * * Brevet S.U.A. nr. 3324081, 1967
4. MUJA, I., Obținerea unor derivați alchilaromatici necesari sintezei polimerilor, teză de doctorat, 1973.
5. FARBEROV, M. I., Jurn. Org. Him., 4, nr. 1, 1968, p. 163.
6. AHMETOV, G. A., Neftehimia, XI, nr. 3, 1967, p. 436.
7. * * * Brevet R.S.R. nr. 69026, 1978.

Intrat în redacție: 4. IV. 1985.

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNOR RĂȘINI DILUABILE CU APĂ

Brevet R.S.R. nr. 87172

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor rășini diluabile cu apă, ce pot fi utilizate ca lianți în industria de lacuri și vopsele. Prin acest procedeu se supune aductării un acid α, ß-etilenic nesaturat, ales dintre acid maleic, anhidridă maleică, acid fumaric, acid itaconic cu polibutadienă, avînd masa moleculară 500—5000 și indicele de iod peste 100 mg iod/100 g, la temperatura de 150—240°C. Urmează o semiesterificare cu un poliol ales dintre bis-fenol A dietoxilat, bis-fenol A dipropoxilat, la temperatura de 100—200°C, în prezența unor solvenți total sau parțial miscibili cu apa, aleși dintre alcool butilic terțiar și diacetonalcool. Produsul rezultat se modifică cu rășină fenolică la temperatura de 90—160°C și se neutralizează. Aplicarea invenției prezintă avantajul obținerii de rășini diluabile cu apa, sau care după neutralizare devin diluabile cu apa și care pot fi folosite la obținerea acoperirilor cu aderență sporită și rezistență superioară la coroziune.

Dosar nr: 110408
Data înregistrării: 22.03.1983
Data publicării: 29.06.1985
Int. Cl[3]: Co8G17/01

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive, Lacuri și Vopsele-București.
Titular: Întreprinderea de Lacuri și Vopsele „Policolor"-București

GHEORGHE BORA
LUCIA BEU
LUDOVIC FEY
EUGEN BODIȘ
ILEANA FĂRCĂȘANU
JANA RUSSU
ȘTEFANIA TODOR

Studiul reacției de hidrogenoliză a 4-fenil-1,3-dioxanului pe diferiți catalizatori

C.Z.: 66.093.8:547.841:66.097.3

S-a studiat transformarea 4-fenil-m-dioxanului la 3-fenilpropan-1-ol în diferite condiții, modificînd o serie de parametri, astfel încît conversia la fenil propanol/alcool dihidrocinamic, materie primă folosită în industria cosmetică, să fie cît mai mare. Parametrii de reacție s-au fixat pe baza studiilor fizico-chimice, urmărirea analitică făcîndu-se gaz-cromatografic.

The transformation of 4-phenyl-m-dioxane to 3-phenylpropane-1-ol was studied under different conditions, modifying a series of parameters, so that the conversion to phenyl propanol/dihydrocinnamic alcohol, a raw material used in the cosmetics industry, is as large as possible. The reaction parameters were determined by means of physical and chemical studies, the analytical studies being done by gas-chromatography.

Было изучено превращение 4-фенил-м-диоксана в 3-фенилпропан-1-ол в различных условиях, модифицируя ряд параметров так, чтобы конверсия на фенилпропанол/дигидрокоричный спирт, сырье, применяемое в косметической промышленности, была по возможности большая. Параметры реакции были уточнены на основе физико-хисмического изучения, анализы делали газ-хроматографическим методом.

3-Fenil-1-propanolul (alcool dihidrocinamic) este un produs cu proprietăți odorante, folosit în industria cosmetică. Una dintre metodele de obținere a 3-fenil-1-propanolului este hidrogenoliza 4-fenil-1,3-dioxanului. 4-Fenil-1,3-dioxanul se prepară plecînd de la stiren și formaldehidă, reacție catalizată de un acid. Reacția de hidrogenoliză poate avea loc fie cu hidrogen atomic, rezultat în urma reacției sodiului cu diferiți alcooli, fie prin acțiunea hidrogenului molecular, sub presiune (sau presiune atmosferică), în prezența diferiților catalizatori [1, 3]. Studiul reacției de hidrogenoliză s-a realizat prin modificarea următorilor parametri de reacție: natura catalizatorului, mediul de reacție, presiunea, temperatura, timpul. Datele privitoare la natura catalizatorului sînt prezentate în tabelul 1.

Fenildioxanul folosit în experiențele referitoare la datele din tabelul 1 conține urme de apă (0,1—0,5 % H_2O).

Problema principală și dificilă a fost aceea de a se realiza un sistem catalitic destul de selectiv,

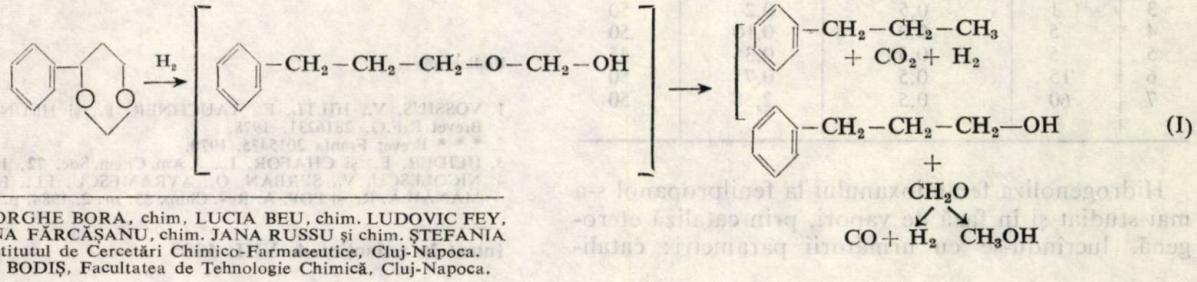
Tabelul 1

CONVERSIA TOTALĂ A HIDROGENOLIZEI FENILDIOXANULUI PE DIFERIȚI CATALIZATORI

Nr. crt.	Catalizator	Conversie totală, %
1	Pd/SiO_2	51
2	$Pd/CaCO_3$	10
3	Ni/SiO_2	8
4	Pd/C	80
5	Ni/Raney	20

avîndu-se în vedere complexitatea schemei de reacție (II).

După cum se vede din schema de reacție (I), în urma procesului de hidrogenoliză poate rezulta o serie de produși secundari, în special fenilpropan. S-au testat o serie de catalizatori, la diferite temperaturi și presiuni, în vederea obținerii fenilpropanolului cu randamente mărite și a formării de produși secundari în cantitate cît mai redusă.



(I)

Chim. GHEORGHE BORA, chim. LUCIA BEU, chim. LUDOVIC FEY, chim. ILEANA FĂRCĂȘANU, chim. JANA RUSSU și chim. ȘTEFANIA TODOR, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Ing. EUGEN BODIȘ, Facultatea de Tehnologie Chimică, Cluj-Napoca.

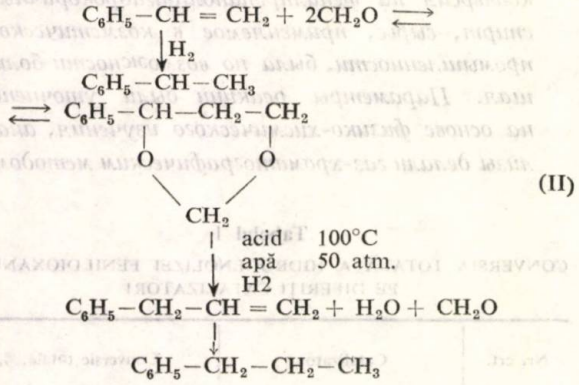
Datele cu privire la proporția de formaldehidă și fenilpropanol obținute în diferite condiții de lucru sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul 2

PROPORȚIA PRODUȘILOR SECUNDARI REZULTAȚI ÎN DIFERITE CONDIȚII DE REACȚIE

Nr. crt.	Catalizator	Presiune, atm	Temperatură, °C	CH_2O, %	Fenilpropan, %
1	Pd/SiO_2	100	50—55	15	10
2	Pd/SiO_2	45	30—36	12	5
3	Pd/C	15	50	—	—
4	Pd/C	1	25	—	—
5	Pd/C	45	50	—	—
6	Ni/SiO_2	75	50	11	5
7	Ni/SiO_2	1	230	15	—
8	Pd/C	10	100	—	—

Pe baza datelor din tabelul 2 și a schemei de reacție (I), s-ar părea că în cazul folosirii catalizatorilor Pd/SiO_2 sau a Ni/SiO_2, la presiuni și temperaturi mari, există un echilibru după schema de reacție (II) [4], care duce la o serie de produși secundari:



(II)

Vitezele de hidrogenoliză a fenildioxanului la fenilpropanol, la diferite presiuni, precum și în funcție de cantitatea de apă din fenildioxan sînt trecute în tabelul 3. La presiuni mari, precum și în cazul folosirii fenildioxanului cu apă (0,1—0,5% H_2O), vitezele de reacție sînt mult mărite.

Tabelul 3

DEPENDENȚA VITEZEI DE HIDROGENOLIZĂ A FENILDIOXANULUI DE PRESIUNE ȘI DE CONȚINUTUL ÎN APĂ DIN FENILDIOXAN

Nr. crt.	Presiune, atm	Conținut de apă în fenildioxan, %	Viteză medie, moli/l.h	Temperatură, °C
1	1	0,0	0,10	50
2	1	0,1	0,23	50
3	1	0,5	0,26	50
4	5	0,0	0,10	50
5	5	0,5	0,35	45
6	15	0,5	0,75	50
7	60	0,5	2,58	50

Hidrogenoliza fenildioxanului la fenilpropanol s-a mai studiat și în fază de vapori, prin cataliză eterogenă, lucrîndu-se cu următorii parametri: catalizator Ni/SiO_2, temperatură 250°C, debit de hidrogen 10 l/h, debit de fenildioxan 10 ml/h.

În acest caz, s-a lucrat cu catalizator Ni/SiO_2, la presiunea atmosferică, cînd fenildioxanul în curent de hidrogen s-a trecut peste catalizatorul aflat la temperatura de fierbere a fenildioxanului. Cunoscînd debitul de hidrogen și debitul de fenildioxan, s-a calculat timpul de contact ($t = 3$ s); conversia utilă care a avut loc nu a depășit proporția de 3%.

Partea experimentală

Hidrogenoliza 4-fenil-1,3-dioxanului la 3-fenil-1-propanol

Fenildioxanul se dizolvă într-un raport volumetric 1 : 3 metanol, se adaugă 1% acid sulfuric 1N, după care se introduce catalizatorul. Reacția are loc într-un vas (autoclavă) rezistent la operațiile sub presiune. Hidrogenarea durează 5—20 h, în funcție de temperatură și presiune. Sfîrșitul hidrogenării se controlează gaz-cromatografic. După terminarea reacției, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare, se distilează metanolul, iar 3-fenil-1-propanolul format se izolează prin distilare la presiune redusă.

Studiul analitic

Determinările analitice s-au efectuat cu un gaz — cromatograf: Chromatron-G.C.H.F.-18,3. Coloană cu fază staționară XE-60—10%. Suport: Chromosorb G silanizat 80/100 mesh, $L = 2$ m, $\varnothing = 4$ mm, oțel inox. Gaz purtător: azot = 1,5 atm. Temperatura în termostat: 170°C, iar în camera de vaporizare: 240°C. Detector FID: 240°C. Volumul probei: 0,2—0,5 μl. Se injectează proba și se înregistrează cromatograma. Suprafața picurilor eventualelor impurități nu trebuie să fie mai mare de 5%, în raport cu suma suprafeței picurilor. Pentru urmărirea în timp a hidrogenolizei se lucrează la aceiași parametri, doar că proba luată din amestecul de reacție se neutralizează în prealabil cu carbonat de sodiu.

Concluzii

S-au găsit parametrii optimi ai reacției de hidrogenoliză a fenildioxanului la fenilpropanol, cu conversie mărită. În cazul folosirii catalizatorului Pd/C, vitezele de reacție cresc odată cu presiunea hidrogenului. În cazul catalizatorilor Pd/SiO_2 și Ni/SiO_2, la temperaturi și presiuni mari (100°C, 50 atm), în prezență de acid, are loc echilibrul prezentat în schema de reacție (II). În cazul catalizei în fază de vapori, dacă se mărește timpul de contact la peste 3 s, conversiile pot să crească.

Bibliografie

1. VOSSIUS, V., HILTL, E., TAUCHNER, P., și HEUNEMANN, D. Brevet R.F.G. 2816231, 1978.
2. * * * Brevet Franța 2015475, 1970.
3. HEIDER, E., și CHAFOR, L., J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950 p. 5 314.
4. NICOLESCU, V., ȘERBAN, O., AVRAMESCU, FL., FRUNZĂ, L., MĂNĂILĂ, R., și POP, A. Rev. Chim. **35**, nr. 2, 1984, p. 123.

Intrat în redacție: 4. VIII. 1985

CORNELIU ONISCU
EUGEN HOROBA
ŞTEFAN CILIANU

Modelarea empirică a procesului de clorosulfonare a 2-clor-fenoxiacetatului de metil

C.Z.: 66.094.56:661.821.712:681.5.015

Se studiază procesul de clorosulfonare a 2-clor-fenoxiacetatului de metil, stabilindu-se o corelaţie directă între cantitatea de ester sulfoclorurat obţinut şi variabilele ce influenţează procesul de clorosulfonare: raport molar acid clorsulfonic/ester, temperatură şi timp de reacţie. Ecuaţia ce descrie procesul de clorosulfonare a fost verificată pe baza rezultatelor experimentale. S-au determinat valorile optime ale principalilor parametri.

The paper investigates the process of chlorosulphonation of 2-chlorophenoxyacetate of methyl, establishing a direct correlation between the amount of sulphochlorurated ester obtained and the variables that influence the chlorosulphonation process: chlorosulphonic acid/ester molar ratio, temperature and reaction time. The equation that describes the chlorosulphonation process was checked on the basis of experimental results. The optimum values of the main parameters were determined.

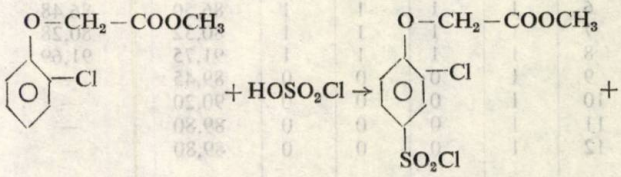
В работе изучается процесс хлоросульфирования 2-хлор-феноксиацетата метила. Устанавливается прямая связь между количеством получаемого хлоросульфированного эфира и переменными которые влияют на процесс хлоросульфирования: молярное соотношение хлорсульфоновая кислота/эфир, температура и продолжительность реакции. Уравнение, описывающее процесс хлоросульфирования проверялось на основе экспериментальных результатов. Были определены оптимальные значения главных параметров.

În cadrul cercetărilor efectuate în ultimul timp, s-a obţinut medicamentul original „Meclosulfonat", caracterizat prin acţiune anticonvulsivantă şi energizantă a sistemului nervos central [1, 2]. Analiza cinetică a procesului de obţinere a acestui medicament a evidenţiat faptul că etapa ce determină performanţa procesului este clorosulfonarea 2-clor-fenoxiacetatului de metil cu acid clorsulfonic [3].

Lucrarea are drept scop stabilirea unei corelaţii directe între cantitatea de ester sulfoclorurat obţinut şi variabilele ce influenţează procesul de clorosulfonare. Pentru aceasta, se foloseşte analiza statistică, cu planificarea experimentelor, pe baza căreia s-a elaborat modelul matematic care descrie procesul de clorosulfonare, iar factorii ce influenţează decisiv acest proces au fost stabiliţi cu ajutorul testului Fischer şi confirmaţi prin studii cinetice.

Modelarea procesului

Procesul de clorosulfonare a 2-clor-fenoxiacetatului de metil, realizat în reactor de sticlă, cu o capacitate de 0,5 l, prevăzut cu agitator cu palete, având diametrul $d = 0{,}5\ D$ (D — diametrul reactorului), montat în termostat, este descris prin următoarea ecuaţie:



$$+ HCl + H_2SO_4 \qquad (1)$$

Determinările experimentale au fost realizate astfel: peste acidul clorsulfonic răcit în reactor la 0—5°C se adaugă 2-clor-fenoxiacetatul de metil, apoi se ridică temperatura la valoarea prescrisă şi se menţine un anumit timp (conform programului), după care, masa de reacţie răcită se toarnă peste un amestec de apă—gheaţă pentru precipitarea esterului sulfoclorurat. Probele obţinute au fost analizate conform indicaţiilor din literatură [3]. În toate experimentările s-a lucrat la turaţie constantă, $n = 350$ rot./min, cu ester de puritate 98,5% şi acid clorsulfonic proaspăt distilat, cu puritatea 98%.

În studiile efectuate s-a urmărit influenţa temperaturii, a raportului molar acid clorsulfonic : ester şi a timpului de reacţie asupra randamentului în sulfoclorură. În acest scop, s-au ales arbitrar valori reale ale variabilelor folosite în proces, limita lor de variaţie şi codificarea acestora (tabelul 1).

Dr. ing. CORNELIU ONISCU şi ing. EUGEN HOROBA, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. ŞTEFAN CILIANU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Tabelul 1

NIVELURILE VARIABILELOR INDEPENDENTE

Variabila	Notația	Nivelurile codificate			Interval
		−1	0	1	
Raport molar M, $HOSO_2Cl$: ester	x_1	4	6	8	2
Temperatura, °C	x_2	25	35	45	10
Durata, min	x_3	60	90	120	30

Pentru stabilirea corelației dintre cantitatea de ester sulfoclorurat obținut și variabilele menționate, s-a propus următorul model:

$$Y_c = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2)$$

iar matricea experimentală folosită în vederea modelării statistice a rezultatelor este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2

MATRICEA DE EXPERIMENTARE

Nr. determinări	Variabile independente				Randament în sulfoclorură	
	x_0	x_1	x_2	x_3	experimental	calculat
1	1	−1	−1	−1	60,27	60,26
2	1	1	−1	−1	82,63	82,02
3	1	−1	1	−1	74,40	74,42
4	1	1	1	−1	90,40	90,38
5	1	−1	−1	1	69,20	69,20
6	1	1	−1	1	86,50	86,48
7	1	−1	1	1	80,32	80,28
8	1	1	1	1	91,75	91,69
9	1	0	0	0	89,45	—
10	1	0	0	0	90,20	—
11	1	0	0	0	89,80	—
12	1	0	0	0	89,80	—

Cu datele obținute, s-au calculat, conform literaturii [4, 5], coeficienții de regresie b_j, suma pătratelor coeficienților de regresie $SP\ (b_j)$ și eroarea experimentală s_r^2.

Pentru calculul coeficienților de regresie din modelul propus, s-au folosit relațiile:

$$b_0 = \overline{Y} \text{ și } b_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} x_{ji}^2} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji}Y_i) \quad (3)$$

iar:

$$b_{jk} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} (x_{ji}x_{ki})} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji}x_{ki}Y_i) \quad (4)$$

Suma pătratelor coeficienților de regresie s-a calculat cu relațiile:

$$SP(b_0) = \sum_{i=1}^{n_e} Y_i^2 \quad (5)$$

și:

$$SP(b_j) = b_j \sum_{i=1}^{8} x_{ji}Y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^{8} x_{ji}\right)\left(\sum_{i=1}^{8} Y_i\right)}{8} \quad (6)$$

Eroarea experimentală a fost stabilită pe baza rezultatelor din experimentările repetate (determinările 9—12) în centrul programului experimental cu relația:

$$s_r^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2; \quad (7)$$

Valorile obținute pentru toate mărimile calculate sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

MODEL CU PUNCTE CENTRATE PENTRU Y

Coeficient	Valoare	SP b_j	F_c	Coeficienți reținuți
b_0	79,35	51197	$788{,}25\ 10^2$	+
b_1	8,31	552,45	$58{,}83\ 10^2$	+
b_2	4,86	188,96	$20{,}12\ 10^2$	+
b_3	2,58	53,25	$5{,}67\ 10^2$	+
b_{12}	−1,45	16,82	$1{,}79\ 10^2$	+
b_{13}	−1,12	10,04	$1{,}06\ 10^2$	+
b_{23}	−0,77	4,74	$0{,}50\ 10^2$	+
Dispersia erorii experimentale $s_r^2 = 0{,}0939$				

Pentru stabilirea factorilor care influențează semnificativ performanțele procesului de clorosulfonare, s-a utilizat testul Fischer. Valoarea funcției F_c din tabelul 3 s-a calculat cu relația (8), pentru fiecare coeficient de regresie, iar din tabele [4], pentru un nivel de încredere $\alpha = 0{,}05$ s-a găsit $F_{(3;7)} = 8{,}88$.

$$F_c = \frac{SP(b_j)}{s_r^2} \quad (8)$$

Tabelul 4

PARAMETRII OPTIMI PENTRU CLOROSULFONAREA 2-CLOR-FENOXIACETATULUI DE METIL

Baza de experimentare	Restricțiile impuse	Parametrii optimi
Raport molar, $x_1 = 6$	$4 \leqslant x_1 \leqslant 8$	$x_1 = 6{,}79$
Temperatura, $x_2 = 35$°C	$25 \leqslant x_2 \leqslant 45$	$x_2 = 36{,}15$°C
Durata,, $x_3 = 90$ min.	$60 \leqslant x_3 \leqslant 120$	$x_3 = 95{,}5$ min.

Toți coeficienții care au valori ale lui F_c mai mari decît 8,88 influențează performanța procesului de clorosulfonare.

Din analiza valorilor F_c din tabelul 3 rezultă că performanța procesului de clorosulfonare a 2-clorfenoxiacetatului de metil este dependentă de temperatură, raport molar și timp de reacție. Cunoscînd coeficienții de regresie și factorii determinanți, ecuația ce descrie acest proces este:

$$Y_c = 79{,}35 + 8{,}31\,x_1 + 4{,}86\,x_2 + 2{,}58\,x_3 - \\ - 1{,}45\,x_1x_2 - 1{,}12\,x_1x_3 - 0{,}77\,x_2x_3 \qquad (9)$$

Limitele între care valorile lui Y_c calculate cu ecuația (9) oscilează în jurul valorilor experimentale prezentate în tabelul (3) pot fi determinate cu relația:

$$Y_c \pm t\alpha\sqrt{s^2_{yx_1x_2x_3}} \qquad (10)$$

Valorile lui $t\alpha$ se găsesc în tabelele cu distribuția Student; pentru un nivel de încredere de $\alpha = 0{,}05$ și 7 grade de libertate, $t\alpha$ este 2,365 [4]. Dispersia valorilor observate în jurul suprafeței de regresie calculată cu relația (11):

$$s^2_{yx_1x_2x_3} = \frac{\sum_{i=1}^{8}(Y_i - Y_{ic})^2}{n - (k+1)} \qquad (11)$$

este $s^2_{yx_1x_2x_3} = 0{,}125$.

În aceste condiții, limitele de variație a valorilor Y_c calculate cu modelul (2) față de valorile experimentale pot fi determinate cu relația (12):

$$Y_{ic} \pm 0{,}836 \qquad (12)$$

Pentru a aprecia influența globală a variației factorilor considerați asupra lui Y_i, s-a calculat coeficientul de corelație multiplă R cu relația:

$$R = \sqrt{1 - \frac{s^2_{yx_1x_2x_3}}{s^2_y}} \qquad (13)$$

iar

$$s^2_y = \frac{1}{n - (k+1)} \sum_{i=1}^{12}(Y_i - \overline{Y})^2 \qquad (14)$$

în care s^2_y este dispersia valorilor individuale Y_i în jurul valorii medii $\overline{Y}$.

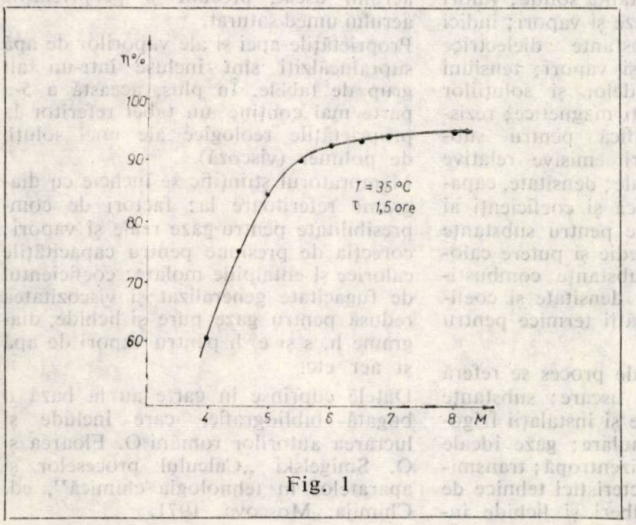


Fig. 1

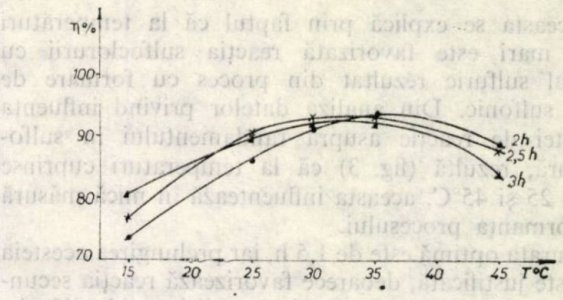


Fig. 2

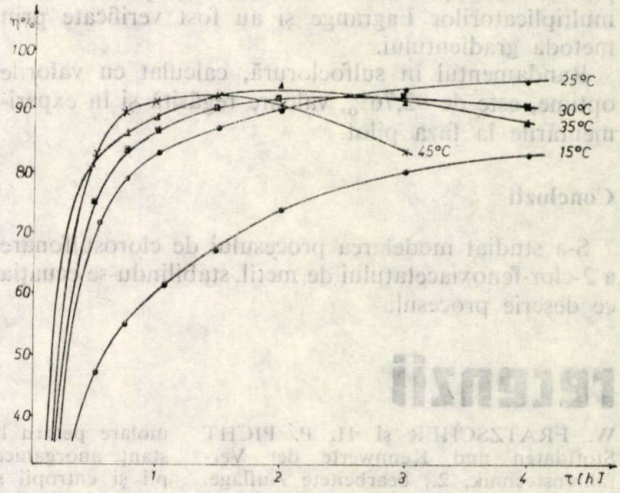


Fig. 3

Din calcul a rezultat $R = 0{,}995$, ceea ce duce la concluzia că între parametrii considerați există o legătură strînsă. De asemenea, coeficientul de determinare $R^2 = 0{,}99$ arată că, în condițiile de experimentare, performanța procesului de clorosulfonare este influențată de factorii studiați, în proporție de 99%, restul de 1% datorîndu-se altor cauze, ce nu au fost luate în considerare.

Din ecuația de regresie (9) rezultă că, în intervalul ales, performanța procesului de clorosulfonare depinde de raportul molar, temperatură și durată. Valorile coeficienților de regresie evidențiază faptul că raportul molar acid clorsulfonic : ester are cea mai mare influență și, ca urmare, procesul de clorosulfonare trebuie condus cu un raport molar mare, la temperaturi mici și un timp de reacție scurt.

Pentru confirmarea acestor concluzii, s-a urmărit experimental influența cantitativă a fiecărui parametru asupra procesului de clorosulfonare a 2-clorfenoxiacetatului de metil. Determinările experimentale realizate la 35°C și la un timp de reacție de 1,5 h (fig. 1) au evidențiat faptul că randamentul în sulfoclorură crește substanțial odată cu creșterea raportului molar acid clorsulfonic : ester, pînă la valoarea 6, după care influența acestuia se diminuează, astfel încît o valoare a raportului molar de 6,5—7 asigură obținerea unor randamente în sulfoclorură de 92—93%. Urmărindu-se influența temperaturii la diverse valori ale timpului de reacție (fig. 2), se constată că după 30—35°C randamentul în sulfoclorură scade.

Aceasta se explică prin faptul că la temperaturi mai mari este favorizată reacţia sulfoclorurii cu acidul sulfuric rezultat din proces cu formare de acid sulfonic. Din analiza datelor privind influenţa duratei de reacţie asupra randamentului în sulfoclorură, rezultă (fig. 3) că la temperaturi cuprinse între 25 şi 45°C, aceasta influenţează în mică măsură performanţa procesului.

Durata optimă este de 1,5 h, iar prelungirea acesteia nu este justificată, deoarece favorizează reacţia secundară de transformare a sulfoclorurii în acid sulfonic.

În continuare, s-au determinat valorile optime ale parametrilor procesului (tabelul 4), prin metoda multiplicatorilor Lagrange şi au fost verificate prin metoda gradientului.

Randamentul în sulfoclorură, calculat cu valorile optime, este de 92,76%, valoare regăsită şi în experimentările la faza pilot.

Concluzii

S-a studiat modelarea procesului de clorosulfonare a 2-clor-fenoxiacetatului de metil, stabilindu-se ecuaţia ce descrie procesul.

S-a stabilit influenţa principalilor parametri şi s-au determinat valorile optime ale acestora.

Notaţii

Y	— randamentul procesului de clorosulfonare;
$\overline{Y}$	— valoarea medie a lui Y;
i	— număr de determinări conform programului;
j	— număr de variabile;
n	— număr de determinări în centrul programului;
n_t	— număr total de determinări $(n + i)$;
b_0, b_j, b_{jk}	— coeficienţi de regresie;
M	— raport molar acid clorsulfonic : ester;
τ	— timpul de reacţie, min.

Bibliografie

1. ONISCU, C., CILIANU, S., DOBRESCU, D. şi FUNIERU, G., Brevet R.S.R., nr. 78977, 1982.
2. ONISCU, C., BOTEZ, G. şi NIŢELEA, I., Brevet R.S.R., nr. 61526, 1975.
3. ONISCU, C. şi BOTEZ, G., Bul. Inst. Polit. Iaşi, 22, 1976, p. 135.
4. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării, cu aplicaţii din tehnologia chimică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
5. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.

Intrat în redacţie: 25. IV. 1985.

recenzii

W. FRATZSCHER şi H. P. PICHT Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik, 2., bearbeitete Auflage. **Date fizico-chimice ale materialelor şi proceselor tehnologice**, ediţia a 2-a revăzută. VEB Deutscher Verlag für Gründstoffindustrie, Leipzig, 1984, 221 pag.

Acest memorator ştiinţific face parte din seria de cursuri de tehnologie şi constă exclusiv din tabele de date fizico-chimice necesare rezolvării problemelor din diferitele manuale, dar care pot fi folosite şi de ingineri în practica industrială sau în studiul postuniversitar.

Din cele circa 120 de tabele, 93 se referă la proprietăţi termofizice ale substanţelor iar restul la proprietăţi specifice pentru o selecţie de substanţe. Lucrarea propriu-zisă începe după prezentarea unităţilor şi prefixelor Sistemului Internaţional, a altor unităţi de presiune, energie, putere, temperatură, vîscozitate, tabelelor de conversie şi valorilor unor constante fizice.

Cea mai cuprinzătoare parte se referă la diferite proprietăţi ale substanţelor: proprietăţi termodinamice ale cîtorva elemente; proprietăţi termodinamice şi date de tehnica securităţii pentru substanţe organice, proprietăţi termodinamice ale unor substanţe anorganice; coeficienţi de dilatare termică pentru substanţe lichide şi solide; volume molare la punctul normal de topire; densităţi ale soluţiilor apoase; factori critici de compresibilitate; constante Antoine pentru presiuni de vapori ale substanţelor organice şi anorganice; coeficienţi de fugacitate generalizaţi; temperaturi de saturare pentru substanţe organice; capacităţi calorice molare ale substanţelor organice; capacităţi calorice specifice, medii pentru gaze, gaze tehnice, substanţe neinflamabile; capacităţile calorice molare pentru lichide organice şi substanţe anorganice lichide şi solide; entalpii şi entropii standard de formare a unei selecţii de substanţe; entalpii de amestecare pentru sisteme binare; entalpii molare de vaporizare pentru substanţe organice; parametri pentru determinarea coeficienţilor de activitate; solubilitatea gazelor în apă; constante HENRY ale gazelor; date privind echilibrele lichid—vapori pentru sisteme binare; echilibre lichid—lichid ternare; constante de echilibru (fugacităţi) pentru reacţii în gaze; amestecuri frigorifice; viscozităţi dinamice ale gazelor, vaporilor şi lichidelor, ale amestecurilor binare gaz — vapori sau aer — vapori de apă; conductivităţi termice pentru gaze, pentru alcani sub formă de vapori sau pentru amestecuri binare gaz — vapori; coeficienţi de difuzie pentru amestecuri binare de vapori sau lichide; conductivităţi termice ale unor substanţe solide; valori SCHMIDT pentru gaze şi vapori; indici de refracţie şi constante dielectrice pentru lichide, gaze şi vapori; tensiuni superficiale ale lichidelor şi soluţiilor apoase; susceptibilităţi magnetice; rezistenţa electrică specifică pentru substanţe solide; puteri emisive relative pentru diferite materiale; densitate, capacitate calorică specifică şi coeficienţi ai conductivităţii termice pentru substanţe solide; compoziţie medie şi putere calorică pentru unele substanţe combustibile şi gaze tehnice; densitate şi coeficienţi ai conductivităţii termice pentru polimeri superiori.

Datele caracteristice de proces se referă la: materiale pentru uscare; substanţe pentru pompe termice şi instalaţii frigorifice; materiale granulare; gaze ideale în curgere filiformă izentropă; transmitivitate termică; caracteristici tehnice de securitate pentru pulberi şi lichide inflamabile; filtre de praf; nivele de zgomot.

O serie de date caracteristice pentru diferite materiale constituie partea a 4-a a memoratorului: materiale pentru tuburi trase din oţeluri nealiate; materiale pentru flanşe, îmbinări, roţi dinţate şi pentru tabla de cazane.

În ultima parte sînt date diverse proprietăţi specifice pentru o selecţie de substanţe. Astfel, pentru amoniac, benzen, etan, etilenă, metanol, etanol, difluordiclormetan, dioxid de carbon, propan, propilenă, apă şi vapori de apă sînt date proprietăţile termodinamice la limita de saturaţie, iar pentru glicerol, metan, monoizopropildifenil, metale lichide, gaze de ardere şi agentul termic W 250, proprietăţile lor termodinamice.

Aerului îi sînt dedicate alte cîteva tabele cuprinzînd proprietăţile, densitatea, capacitatea calorică specifică şi coeficientul de conductivitate termică în funcţie de temperatură şi presiune a aerului uscat, precum şi proprietăţile aerului umed saturat.

Proprietăţile apei şi ale vaporilor de apă supraîncălziţi sînt incluse într-un alt grup de tabele. În plus, această a 5-a parte mai conţine un tabel referitor la proprietăţile reologice ale unei soluţii de polimer (viscoză).

Memoratorul ştiinţific se încheie cu diagrame referitoare la: factori de compresibilitate pentru gaze reale şi vapori; corecţia de presiune pentru capacităţile calorice şi entalpiile molare; coeficientul de fugacitate generalizat şi viscozitatea redusă pentru gaze pure şi lichide, diagrame h, s şi e, h pentru vapori de apă şi aer etc.

Datele cuprinse în carte au la bază o bogată bibliografie, care include şi lucrarea autorilor români O. Floarea şi O. Smigelski „Calculul proceselor şi aparatelor în tehnologia chimică", ed. Chimija, Moscova, 1971.

RODICA MARCHIDAN

PAUL VASILESCU
IULIANA VOIN
CRISTIAN MAXIM
MIHAELA PATRICIU

Studiul depunerilor preparațiilor pe fire poliamidice, utilizînd trasori radioactivi

I. Influența naturii și concentrației preparației

C.Z.: 677.494.675:665.1

Utilizarea tehnicii de înaltă sensibilitate a radiotrasorilor în studiul depunerii preparațiilor pe fire poliamidice a permis determinarea unor cantități foarte mici de ulei pe fir, evidențierea fluctuațiilor de depunere a preparațiilor de-a lungul firului, precum și rolul jucat de diverși parametri (conținut de ulei, natura uleiului, finețea firului) în modificarea depunerii.

The high sensitivity technique of the radiotracers used in the study of polyamide yarns coating with various preparations permitted the measurement of very small amounts of oil, a survey of the fluctuations in the concentration of the preparation deposited along the yarn and the evaluation of the part played by various parameters (oil content, fineness of the yarn, the nature of the oil) in the modification of the coating.

Применение высокочувствительной техники радиоиндикаторов при изучении отложения препараций полиамидных волокон позволило определить очень маленькие количества волоконного масла, выявить флюктуацию отложения препараций вдоль нити и роль которую играют различные параметры (содержание масла, природа масла, тонкость нити) в модификации отложения.

În cursul operațiilor de tricotare, țesere și urzit, se observă degradări ale firelor textile, rupturi, întinderi ale firului și numeroase defecte ale produselor finite ale căror cauze sînt, evident, foarte complexe.

Aceste deteriorări pot fi evitate prin uleierea firelor textile [1 — 3]. Această operație este realizată, în general, la începutul unul ciclu de transformări suferite de firele textile și influențează stadiile ulterioare de prelucrare în mod favorabil sau defavorabil [4].

Metoda clasică utilizată pentru dozarea uleiului nu permite determinarea repartiției acestuia pe fir [4].

Utilizarea trasorilor radioactivi face posibilă determinarea cu exactitate a uleiului depus și pun în evidență repartiția uleiului pe fir.

Se citează cîteva exemple de folosire a trasorilor radioactivi în studii de uleiere a firelor textile: folosirea trioleinei iodate marcată cu iod [5], a bromurii de metil marcată cu brom [6], a oleatului de sodiu marcat cu sodiu [7], a compușilor grei sulfonați marcați cu sulf [3], a azotatului de dysprosiu dizolvat în tributilfosfat [1], a acetilacetonatului de sodiu marcat cu sodiu [8, 9], a dotriacontanului marcat cu ^{14}C, ulei mineral tritiat [4].

Lucrarea de față prezintă un studiu al influenței naturii și concentrației preparațiilor asupra cantității și uniformității de depunere a acestora pe firele poliamidice, tip mătase.

Chim. PAUL VASILESCU și chim. IULIANA VOIN, ICECHIM — București.
Ing. CRISTIAN MAXIM și ing. MIHAELA PATRICIU, Întreprinderea de Fire și Fibre Poliamidice — Roman.

Partea experimentală

S-au utilizat sortimentele de fire poliamidice tip mătase 44 dtex, 67 dtex și 110 dtex.

Uleierea firelor poliamidice a fost efectuată cu emulsii ulei — apă, de concentrații diferite, utilizîndu-se următoarele uleiuri: Syntofil, Syntofil K_{11}, Duron și Filapan din import.

Ca trasor radioactiv, s-a utilizat radioelementul ^{82}Br, în forma chimică brombenzen, perfect miscibilă cu uleiurile și nemiscibilă cu apa.

Au fost prelevate eșantioane de fir de greutate și lungime constante.

Procentul de ulei depus pe fir s-a calculat pornind de la conținutul în trasor al uleiului și greutatea eșantionului de fir.

Rezultate și discuții

Procentul de ulei și uniformitatea depunerii acestuia de-a lungul firului sînt exprimate prin factorii statistici: $\overline{m}$ (media aritmetică a procentului de ulei depus), σ (abaterea standard), C.V. (coeficientul de variație). Cunoașterea procentului și repartiției uleiului face posibil un studiu complet al funcționării instalației de uleiere.

Fluctuațiile procentului de depunere nu urmează o lege precisă, dar sînt influențate de anumiți parametri [1, 3, 4].

S-a constatat că în condițiile funcționării instalației la parametri mecanici constanți (viteza de tragere

a firului, vitezele de rotație a tamburilor din cuvele de preparație, lungimea arcului de contact fir tambur), procentul de ulei și repartiția uleiului pe fir depind de următorii factori:

a. concentrația emulsiei uleiante; b. natura uleiului; c. finețea firului poliamidic.

a. *Concentrația emulsiei uleiante.* Datele din tabelul 1 reproduc valorile ce caracterizează un fir poliamidic, tip mătase, 67 dtex, uleiat cu emulsie ulei Syntofil-apă, la concentrații diferite de ulei.

Examinarea datelor din tabelul 1 indică efectul conținutului de ulei în emulsia uleiantă asupra procentului și a repartiției uleiului pe fir.

Tabelul 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI EMULSIEI ULEIANTE ASUPRA PROCENTULUI ȘI UNIFORMITĂȚII ULEIULUI DEPUS PE FIRELE POLIAMIDICE. TIP MĂTASE, 67 DTEX, FAZA ÎNFĂȘURARE, EMULSIE ULEIANTĂ ULEI SYNTOFIL-APĂ

Concentrația	Statistică			
	$\bar{m}$, %	σ	C.V.	uniformitatea depunerii, %
domeniul	0,60	0,04	0,066	93
11—19% umezire	0,82	0,03	0,036	96
11—19% uleiere	0,71	0,08	0,078	92
	1,02	0,08	0,078	92
peste 20% umezire	1,79	0,30	0,167	83
peste 20% uleiere				
13—15% umezire	1,16	0,05	0,043	95
19—20% uleiere				

Se observă că în domeniul de concentrații 11—19%, egale în cele două cuve de preparație, se obțin omogenități de depunere bune (92—96%), cu valori ale procentului de depunere variind în domeniul 0,6—1,2%.

Utilizarea de concentrații diferite în cele două cuve de preparație a condus la procente de depunere bune (1,16%) și uniformități de depunere satisfăcătoare (95%).

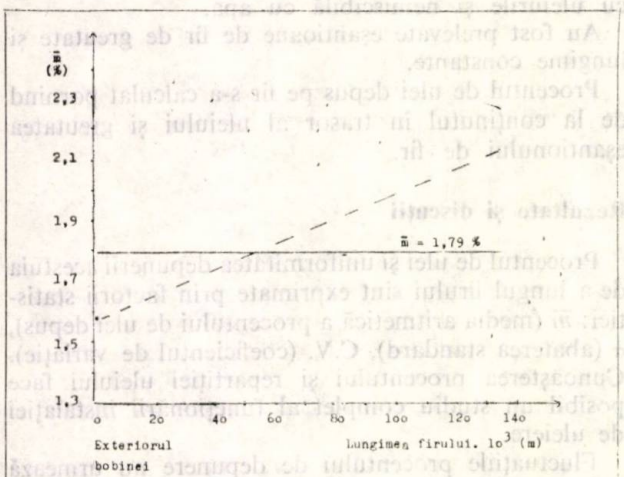


Fig. 1. Cantitatea și uniformitatea uleiului depus pe firele poliamidice, tip mătase, 67 dtex, emulsie ulei Syntofil-apă, cu concentrații de peste 20% ulei, egale în cele două cuve de preparație.

Concentrații în ulei de peste 20% scad uniformitatea de depunere (83%, fig. 1) și conduc la obținerea unor procente foarte mari de depunere a uleiului pe fir (1,79%). Figura 1 indică o creștere a procentului de depunere a uleiului de la exteriorul bobinei către interiorul ei. S-au uleiat cu ulei marcat cu radiotrasorul ^{82}Br ultimii 28.10^3 metri dintr-o bobină întreagă. La desfășurarea bobinei au fost identificate eșantioane cu ulei marcat pînă la 46.10^3 metri. Aceasta indică o difuziune a uleiului în interiorul bobinei și explică creșterea procentului de ulei de la exterior către interiorul ei.

Buillon și col. [4], prin studii de microautoradiografie pe un fir de poliamidă 6—6 uleiat, au pus în evidență o difuziune a uleiului și în interiorul firului.

O mare influență asupra depunerii uleiului o au variațiile controlate ale vitezei de rotație a tamburilor din cuvele de preparație, mărimea arcului de contact fir-tambur și viteza de tracțiune a firului [3, 4]. Conform rezultatelor obținute, în scopul raționalizării consumurilor de ulei prezintă interes utilizarea emulsiilor uleiante cu concentrații în ulei în domeniul 11—13%, cu modificări în valorile parametrilor mecanici ai instalației de uleiere.

b. *Natura uleiului.* În scopul determinării influenței naturii uleiului asupra procentului și uniformității depunerii pe fir, s-au utilizat următoarele emulsii uleiante:

1, 2. ulei Syntofil-apă 13—15% umezire
19—20% uleiere
3. ulei Syntofil-apă 11—13% umezire
11—13% uleiere
4. ulei Syntofil K_{11}-apă
13—15% umezire
19—20% uleiere
5. ulei Duron-apă 13—15% umezire
18—20% uleiere
6. ulei Filapan-apă 12—13% umezire
12—13% uleiere

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

INFLUENȚA NATURII ULEIULUI ASUPRA PROCENTULUI ȘI UNIFORMITĂȚII DEPUNERII PREPARAȚIILOR PE FIRE POLIAMIDICE, TIP MĂTASE

	Ulei	Finețe fir, dtex	Statistică			
			$\bar{m}$, %	σ	C.V.	uniformitatea depunerii, %
1	Syntofil	67	1,16	0,05	0,043	95
2	Syntofil	44	1,05	0,07	0,0724	92
3	Syntofil	44	0,45	0,04	0,0888	91
4	Syntofil K_{11}	110	0,94	0,08	0,088	91
5	Duron	110	0,58	0,12	0,205	79
6	Filapan	44	0,99	0,17	0,1796	82

Valorile lui $\bar{m}$ și ale C.V. indică faptul că dintre uleiurile studiate, cele de tip Syntofil sînt cele mai indicate pentru uleierea firelor poliamidice, tip mătase.

Tabelul 3

INFLUENȚA FINEȚII FIRULUI POLIAMIDIC, TIP MĂTASE, ASUPRA PROCENTULUI ȘI UNIFORMITĂȚII DE DEPUNERE A PREPARAȚIILOR

Concentrația	Finețea firului, dtex											
	44				67				110			
	$\bar{m}$, %	σ	C.V.	$ud^{\S}$	$\bar{m}$, %	σ	C.V.	$ud^{\S}$	$\bar{m}$, %	σ	C.V.	$ud^{\S}$
ulei Syntofil > 20% umezire > 20% uleiere					1,7	0,30	0,16	83	1,9	0,05	0,02	97
ulei Syntofil 13—15% umezire 13—15% uleiere	1,0	0,07	0,07	93	1,1	0,05	0,04	95				
ulei Filapan 12—13% umezire 12—13% uleiere	0,9	0,17	0,17	82	1,5	0,25	0,14	86				

Obs: $ud^{\S}$ este uniformitatea depunerii, %.

Diferențierea observată în repartiția uleiului se datorează, probabil, afinității acestuia [1] față de fibra de poliamidă.

c. *Finețea firului*. Finețea firului poliamidic nu este un parametru modificabil pentru o anumită operație textilă. Din datele prezentate în tabelul 3 se constată că depunerea uleiului pe firele mai subțiri este mai neuniformă.

Concluzii

Utilizarea metodei radiotrasorilor în studiul depunerii preparațiilor pe fire, datorită unei mari sensibilități a metodei de detecție a radiațiilor nucleare permite dozarea unor cantități foarte mici de ulei. Această metodă evidențiază totodată, repartiția uleiului pe fir și indică rolul jucat de diverși parametri în modificarea depunerii uleiului.

Acest studiu evidențiază superioritatea acestei metode față de metodele clasice utilizate în acest scop și poate fi aplicată cu succes la determinarea depunerii preparațiilor pe orice tip de fir.

ibliografie

1. VIDAL, J. P. L'industrie textile, nr. 954, 1967.
2. DIEMUNSCH, J. și CHABERT, J. Bull. Inst. Text. Franța, nr. 102, 1962, p. 887.
3. BOBETH, W., HEGER, A. și MÜNCH, H., Faserforsch u. Textil. Tech. **14**, 1963, p. 281.
4. BUILLON, B., GAVET, L. și ROCHAS, P., L'industrie textile, nr. 1022, 1973.
5. VAN WAUVE, O., și GAILLARD, H., Rapport C.E.A.-SART/60, 1960.
6. GRANDELEMENT, G., și GAILLARD, H., Rapport C.E.A.-SART/61, 52/66 CP, 1961.
7. IRWINE, J. M., Analytical Chemistry, **21**, 1949, p. 364.
8. BUILLON, B., Methodes radiochimiques d'études des ensimages sur fils textiles. Thèse presentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, 1967.
9. ROCHAS, P., PIERRET, S., EDEL, G., GAVET, L. și BUILLON, B., Document Euratom 3648 F-1967.

Intrat în redacție: 16. XII. 1985.

recenzii

HONG H. LEE: Heterogeneous Reactor Design. **Dimensionarea reactoarelor eterogene.** Butterworth Publishers, Boston, London, 1985, 519 pag.

Profesorul Hong Lee, de la Universitatea Florida, S.U.A., este cunoscut în literatura de inginerie chimică, în special prin publicațiile sale din domeniul catalizei heterogene. Titlul cărții menționate se referă la o sferă mai mare decît cuprinsul său. Dintre varietățile de reactoare eterogene, în carte sînt tratate cele catalitice, accentul punîndu-se pe acelea destinate reacțiilor dintre gaze, care au loc pe suprafața catalizatorilor solizi.

Cartea este divizată în patru secțiuni: catalizatori, reacții și cinetică; granule și particule catalitice; dimensionarea și analiza reactoarelor; proprietăți de transport.

Prima secțiune, „Catalizatori, reacții și cinetică", cuprinde trei capitole. După o introducere despre catalizatori și caracterizarea lor, urmează un capitol dedicat cineticii reacțiilor catalitice, bazat pe modelul Langmuir—Hinshelwood. Capitolul final al acestei secțiuni trece numai schematic peste subiectul vast și important al reactoarelor experimentale.

Secțiunea a doua, intitulată „granule și particule catalitice", nu face nici o distincție între cele două componente ale titlului, subînțelegîndu-se numai că particulele ar putea fi considerate drept elemente ale granulelor. Această secțiune începe cu un capitol despre interacțiunea dintre reacția chimică și transportul de masă și căldură, în care subiectul este aprofundat în mod apreciabil. Alte două capitole se ocupă cu dezactivarea chimică și cu cea fizică, în prima fiind expusă și reacția necatalitică de regenarare a catalizatorilor cocsați. Cîteva date despre reacții multifazice gaz — lichid — solid se prezintă într-un capitol separat.

Secțiunea se încheie cu un capitol despre selectivitatea și stabilitatea unei granule catalitice.

A treia secțiune, „Dimensionarea și analiza reactoarelor", dezvoltă pe larg subiectul reactoare cu strat fix, sub aspectul modelului matematic, al soluției acestuia și al comparării diferitelor metode de calcul. Capitolul referitor la reactoare cu strat fluidizat este mai puțin analitic, dar are meritul că prezintă un model multifazic care ține seama de variația volumului fazei de bule, bazat pe lucrările lui Peters, Fan și Sweeney din 1982. Reactoarele multifazice sînt tratate într-o formă concisă. Capitolul despre optimizare este mai puțin sistematizat și poate fi considerat numai drept o expunere calitativă a subiectului, deși conține multe relații matematice. Se acordă o deosebită atenție optimizării reactoarelor cu dezactivarea catalizatorului.

Secțiunea ultimă a cărții conține relații, date utile pentru calculul proprietăților de transport de masă și căldură în granule catalitice și în reactoare cu strat fix.

Obiectivul declarat al cărții este acela de manual didactic la nivel superior. Acest obiectiv este realizat pe deplin și, de multe ori, cu merite evidente în explicarea faptelor fizice. Obiectivul subsidiar, al utilității în practică pentru ingineri chimiști, pare mai puțin atins, în principal din cauza faptului că lipsește o legătură mai dezvoltată între teorie și soluția constructivă a reactorului.

Fiecare capitol este însoțit de un număr de probleme propuse, dar fără indicarea răspunsurilor. Cîteva aplicații de calcul, ca, de exemplu, cea pentru reactorul cu strat fix, ridică valoarea lucrării. Referințele bibliografice sînt numeroase, bine alese și aduse pînă la zi.

În concluzie, se poate aprecia că volumul constituie o lucrare valoroasă, de actualitate și care cuprinde subiectul reactoarelor catalitice cu ultimele rezultate ale cercetării teoretice.

MIHAI CHIRCA
ION SUCIU
BUJOR ALBU
RODICA BOERU
EUFROSINA MEROIU
NICULAE I. IONESCU

Cinetica dezactivării aluminei în reacția de metilare a fenolului

C.Z.: 66.097.3:547.56:66.095.253

Se prezintă modul de selectare a unei ecuații care să descrie corect cinetica de dezactivare a aluminei utilizată drept catalizator în reacția de metilare a fenolului în fază de vapori. S-a urmărit influența temperaturii de calcinare a aluminei și a raportului molar metanol: fenol asupra vitezei de dezactivare a aluminei. Varianta experimentală optimă a fost selectată pe baza duratei maxime de funcționare a catalizatorului și a conversiei medii a fenolului.

The selection of an equation which correctly describes the deactivation kinetics of the alumina used as catalyst in the vapour phase methylation of phenol is presented. The influence of the calcination temperature of the alumina and of the molar ratio methanol: phenol upon the deactivation rate were studied. The optimum experimental variant was selected on the basis of the maximum time life of the catalyst and of the highest conversion of phenol.

Представлен способ выбора уравнения которое правильно описывало бы кинетику дезактивации глинозема, использованного в качестве катализатора в реакции метилирования фенола в парообразной фазе. Изучено влияние температуры кальцинирования глинозема и молярного соотношения метанол: фенол на скорость дезактивации глинозема. На основе максимальной длительности работы катализатора и средней конверсии фенола выбрали оптимальный экспериментальный вариант.

Menținerea constantă a activității catalizatorilor este de importanță majoră atît în proiectarea și funcționarea reactoarelor catalitice, cît și în studierea cineticii reacțiilor catalitice eterogene.

Alumina utilizată drept catalizator în reacția de metilare a fenolului în fază de vapori [1, 2] suferă în timpul reacției un proces de dezactivare care poate conduce, în anumite condiții, la pierderea totală a activității catalitice. Pe baza experimentărilor de laborator s-a constatat că o serie de factori influențează viteza de dezactivare a aluminei, factori legați de tratamentul catalizatorului, de compoziția amestecului de reactanți și de condițiile de lucru.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în studierea efectelor pe care le au temperatura de calcinare a catalizatorului și raportul molar metanol : fenol din fluxul de alimentare asupra vitezei de dezactivare a luminei Pe baza variației în timp a conversiei fenolului a fost selectată o ecuație adecvată pentru descrierea cineticii dezactivării aluminei în reacția de metilare a fenolului.

Dr. chim. MIHAI CHIRCA, fiz. BUJOR ALBU și dr. chim. NICULAE I. IONESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. chim. ION SUCIU și ing. RODICA BOERU, ICECHIM — București. Secția Brazi.
Ing. EUFROSINA MEROIU, ICECHIM — București.

Partea experimentală

Variația în timp a activității aluminei a fost urmărită în condițiile reacției de metilare a fenolului în fază de vapori, în regim dinamic, într-un reactor tubular cu strat fix de catalizator.

Variantele experimentale, notate în continuare $V_i(x, y)$, s-au diferențiat prin temperatura la care s-a făcut calcinarea aluminei (x, °C) și prin raportul molar metanol : fenol din fluxul de alimentare (y), respectiv : V_1(500; 1,1), V_2(500; 1,3), V_3(500; 1,5) și V_4(900; 1,5).

Celelalte condiții de lucru au fost menținute constante la următoarele valori: volumul de catalizator — 0,5 l, încărcarea specifică — 0,5 kg fenol/l cat. h, debitul gazului inert — 200 l/1 cat. h, temperatura de reacție — 320°C.

Conversia fenolului a fost determinată gaz-cromatografic [1, 2] din probele prelevate periodic din amestecul de produși lichizi. Experiențele au fost continuate pînă cînd conversia fenolului a scăzut la aproximativ 50%, durata maximă de lucru fiind de 170 h.

Rezultate și discuții

Descrierea activității unui catalizator se poate face apelînd fie la conversia realizată în anumite

condiţii de referinţă ale tuturor variabilelor procesului, fie la temperatura sau la viteza volumară necesare pentru a atinge o anumită conversie, fie la viteza de reacţie sau la constanta de viteză stabilite la anumite valori specificate ale tuturor variabilelor procesului [3].

Pentru reactoarele care lucrează în regim izoterm, cum este cazul instalaţiei în care s-a studiat metilarea catalitică a fenolului, se dovedeşte utilă caracterizarea activităţii catalizatorului prin conversia obţinută în anumite condiţii de lucru.

Variaţia în timp a conversiei fenolului şi implicit a activităţii aluminei în procesul de metilare a fenolului în fază de vapori este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CONVERSIA FENOLULUI (%) ÎN REACŢIA DE METILARE ÎN FAZĂ DE VAPORI PE ALUMINĂ

Durata reacţiei, h	Varianta experimentală, $V_i(x, y)$*			
	$V_1(500; 1,1)$	$V_2(500; 1,3)$	$V_3(500; 1,5)$	$V_4(900; 1,5)$
5	—	—	67,97	—
10	56,56	71,40	72,13	63,67
15	—	—	64,95	—
20	52,83	65,03	69,15	63.42
25	—	—	72,02	61,42
30	55,70	66,30	75,01	63,70
35	58,19	65,24	72,44	62,10
40	53,54	62,51	72,36	64,95
45	53,20	60,96	61,82	57,95
50	57,83	59,30	63,44	60,54
55	—	—	60,54	64,40
60	55,31	62,31	61,95	59,76
65	61,10	60,85	65,50	59,10
70	51,65	60,51	61,32	61,82
75	50,81	60,71	—	—
80	51,97	53,56	60,87	63,61
85	—	53,94	—	—
90	50,81	54,10	55,78	57,98
95	—	51,14	—	58,27
100	55,47	59,30	53,70	59,22
105	54,16	—	—	59,57
110	55,31	56,82	—	61,14
115	—	51,57	—	—
120	55,17	56,38	—	60,60
125	48,46	56,43	—	60,16
130	49,32	49,72	—	56,76
135	51,44	—	—	—
140	51,22	—	—	53,58
145	—	—	—	54,77
150	53,54	—	—	57,35
155	54,53	—	—	—
160	55,32	—	—	57,40
165	50,62	—	—	—
170	50,31	—	—	52,96

* — x — temperatura de calcinare a aluminei, °C;
y — raportul molar metanol : fenol în fluxul de alimentare.

Pentru descrierea variaţiei în timp a activităţii aluminei au fost testate următoarele tipuri de ecuaţii de dezactivare:

$$a = a_0 + b_1 t \quad (1)$$

$$a = a_0 + b_1 t + b_2 t^2 \quad (2)$$

$$a = a_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 \quad (3)$$

$$a = a_0 \cdot e^{b_4 t} \quad (4)$$

$$1/a = 1/a_0 + b_5 t \quad (5)$$

$$a = a_0 \cdot t^{b_6} \quad (6)$$

În aceste ecuaţii a_0 are semnificaţia activităţii sau conversiei iniţiale a catalizatorului, iar b_i sînt constante care cuprind şi termenii dependenţi de concentraţie şi de temperatura de lucru.

Ecuaţiile de dezactivare (1), (4) şi (5) derivă din ecuaţia generală a vitezei de dezactivare propusă de Levenspiel [4]:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d \quad (7)$$

în care:

a este activitatea catalitică;
k_d — constanta de viteză a dezactivării;
d — ordinul de dezactivare;
t — timpul.

Ecuaţia propusă de Levenspiel porneşte de la definirea activităţii unui catalizator ca fiind egală cu raportul dintre viteza de reacţie la un moment dat t şi viteza de reacţie la momentul iniţial $t = 0$. Wojciechowski [5] ajunge la o formă similară a ecuaţiei generale de dezactivare considerînd că viteza de dezactivare este egală cu viteza de dispariţie a centrilor activi.

După cum se observă, ecuaţiile (1), (4) şi (5) sînt forme particulare ale ecuaţiei (7), în care ordinul de dezactivare are valorile $d = 0$, corespunzător dezactivării liniare (ecuaţia 1), $d = 1$, pentru dezactivarea exponenţială (ecuaţia 4) şi respectiv $d = 2$ pentru dezactivarea hiperbolică (ecuaţia 5).

S-a constatat că în general dezactivarea liniară este întîlnită în etapele iniţiale ale proceselor catalitice, după care urmează o dezactivare exponenţială sau hiperbolică.

Ecuaţia (6) nu este valabilă pe întreg domeniul de timp, ea indicînd o activitate infinită în momentul $t = 0$, dar această ecuaţie este aplicabilă sistemelor cu viteze mari de dezactivare.

În setul de ecuaţii testate au fost incluse şi polinoamele de grad 2 şi 3 (ecuaţiile 2, 3) pentru a vedea dacă ele pot evidenţia în mod corect creşterea uşoară a activităţii catalitice observată experimental la începutul procesului.

În cele ce urmează se va exemplifica procedeul de selectare a ecuaţiei celei mai probabile de dezactivare, folosind setul de date obţinut în varianta experimentală V_4.

Pentru testarea ecuaţiilor (1)—(3) s-a folosit un program de regresie polinomială, iar pentru ecuaţiile (4)—(6) un program de regresie neliniară avînd la bază metoda Gauss-Newton. În acest din urmă caz estimările iniţiale ale parametrilor au fost obţinute din linearizarea ecuaţiilor respective.

Rezultatele rulărilor pe calculator a programelor de calcul menţionate sînt prezentate în tabelul 2. Deviaţia standard a coeficienţilor de regresie σ şi deviaţia standard a regresiei au fost obţinute cu relaţiile de calcul cunoscute [6].

Tabelul 2

VALOAREA COEFICIENȚILOR ECUAȚIILOR DE DEZACTIVARE (1) — (6) PENTRU VARIANTA EXPERIMENTALĂ $V_4(900; 1,5)$

Ecuația nr.	Valoarea coeficienților	Deviația standard	
		a coeficienților	a regresiei
(1)	$a_0 = 64,61$ $b_1 = -0,53 \cdot 10^{-1}$	0,86 $0,09 \cdot 10^{-1}$	2,098
(2)	$a_0 = 63,12$ $b_1 = -0,13 \cdot 10^{-1}$ $b_2 = -2,25 \cdot 10^{-4}$	1,50 $0,39 \cdot 10^{-1}$ $2,13 \cdot 10^{-4}$	2,093
(3)	$a_0 = 64,47$ $b_1 = -0,85 \cdot 10^{-1}$ $b_2 = 0,73 \cdot 10^{-3}$ $b_3 = -3,55 \cdot 10^{-6}$	2,40 $1,07 \cdot 10^{-1}$ $1,34 \cdot 10^{-3}$ $4,91 \cdot 10^{-6}$	2,115
(4)	$a_0 = 64,51$ $b_4 = -8,84 \cdot 10^{-4}$	0,91 $1,50 \cdot 10^{-4}$	2,154
(5)	$a_0 = 64,62$ $b_5 = 1,47 \cdot 10^{-5}$	0,96 $0,25 \cdot 10^{-5}$	2,166
(6)	$a_0 = 74,25$ $b_6 = -0,51 \cdot 10^{-1}$	3,37 $0.11 \cdot 10^{-1}$	2,433

Pentru a selecta ecuația cea mai adecvată pentru descrierea variației în timp a activității catalitice s-a apelat la trei criterii diferite de selecție: valoarea deviației standard a regresiei, compararea valorii coeficienților cu cea a deviației lor standard și analiza distribuției semnelor reziduurilor.

În toate cazurile se înregistrează o distribuție normală, aleatoare a semnelor reziduurilor, pe baza acestui criteriu neputîndu-se elimina nici o ecuație.

Deviațiile standard minime ale regresiei se obțin pentru ecuațiile (1)—(3), dar valorile lor foarte apropiate nu permit selectarea unei singure ecuații. Pentru ecuațiile (2) și (3) însă se constată că deviația standard a coeficienților este de același ordin de mărime, uneori chiar mai mare decît valoarea coeficienților, ceea ce face inacceptabile aceste ecuații. Rezultă că singura ecuație valabilă pentru descrierea variației în timp a conversiei fenolului rămîne ecuația (1), corespunzătoare unei dezactivări liniare a aluminei.

O interpretare a modelului liniar de dezactivare a catalizatorului se poate face dacă se consideră că în paralel cu reacția de formare a produșilor are loc și formarea unor reziduuri care blochează suprafața activă a catalizatorului. În cazul general, acest proces poate fi descris prin schema:

$$A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [AS] \xrightarrow{k_2} P + S \qquad [AS] \xrightarrow{k_3} R \qquad (8)$$

în care:

A este reactant;
P — produs de reacție;
R — reziduu;
S — centru activ liber;
$[AS]$ — complex activat de suprafață;
k_1, k_{-1}, k_2, k_3 — constantele de viteză ale reacțiilor considerate.

Dacă suprafața catalizatorului este omogenă, cu un număr inițial x_0 de centri activi, pentru un moment oarecare t se poate scrie:

$$x_1 + x_2 + x_3 = x_0 \qquad (9)$$

unde

x_1 este numărul centrilor activi liberi;
x_2 — numărul centrilor activi ocupați de complexul activat;
x_3 — numărul centrilor activi blocați ireversibil de reziduu.

Dacă se admite că numărul centrilor activi ocupați de către complexul activat este proporțional cu numărul centrilor activi liberi disponibili la un moment dat, adică

$$x_2 = \alpha \cdot x_1 \qquad (10)$$

unde $0 < \alpha < 1$,

variația în timp a numărului centrilor activi este egală cu:

$$\frac{d}{dt}(x_1 + x_2 + x_3) = \frac{dx_0}{dt} = 0 \qquad (11)$$

de unde rezultă că:

$$\frac{dx_3}{dt} = -(1 + \alpha)\frac{dx_1}{dt} \qquad (12)$$

Conform relației (12) rezultă că viteza de blocare a centrilor activi ai suprafeței catalizatorului este proporțională cu viteza de dispariție a centrilor activi liberi.

Pe baza schemei (8), viteza de dispariție a centrilor activi liberi este egală cu:

$$-\frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot x_1 - k_{-1} \cdot x_2 - k_2 \cdot x_2 \qquad (13)$$

unde c_A este concentrația reactantului, considerată constantă în timpul reacției.

În baza relației (10), ecuația (13) devine:

$$-\frac{dx_1}{dt} = x_1 \cdot k_1 \cdot c_A - \alpha (k_{-1} + k_2) \qquad (14)$$

Integrarea ecuației (14) cu condiția inițială $t = 0$, $x_1 = x_0$, duce la relația:

$$x_1 = x_0 \cdot e^{-\beta t} \qquad (15)$$

unde:

$$\beta = k_1 \cdot c_A - \alpha (k_{-1} + k_2)$$

conform căreia numărul centrilor activi liberi scade exponențial în timpul reacției.

Observarea experimentală a unei dezactivări liniare se poate explica prin aceea că practic a fost urmărită variația activității catalitice doar pe o durată relativ redusă de timp, cînd ecuația (15) poate fi aproximată cu o dreaptă, după cum rezultă din dezvoltarea

Tabelul 3

SELECȚIA PUNCTELOR EXPERIMENTALE PENTRU MODELUL DE DEZACTIVARE LINIARĂ

Varianta	Selecție	Număr puncte	Coeficient de corelație	Ecuația de dezactivare $a = a_0 + b_1 \cdot t$				Deriația standard a regresiei
				a	σ_a	b	σ_b	
V_1 (500; 1,1)	inițial	26	0,446	56,18	1,172	−0,027	0,011	2,722
	final	8	0,969	57,14	0,462	−0,038	0,004	0,643
V_2 (500; 1,3)	inițial	21	0,856	68,76	1,504	−0,133	0,018	2,951
	final	7	0,990	70,72	0,825	−0,162	0,011	1,020
V_3 (500; 1,5)	inițial	17	0,800	73,63	1,856	−0,177	0,034	3,862
	final	6	0,999	73,65	0,311	−0,199	0,005	0,392
V_4 (900; 1,5)	inițial	26	0,774	64,61	0,864	−0,053	0,009	2,098
	final	7	0,963	63,58	0,560	−0,048	0,006	0,747

ecuației exponențiale în o serie de puteri, cînd se obține:

$$x_1 = x_0 (1 - \beta \cdot t) \qquad (16)$$

Este însă foarte posibil ca scăderea activității catalizatorului după durate mai lungi de funcționare să aibă loc exponențial, conform ecuației (15). Se poate astfel considera că dezactivarea liniară reprezintă doar o porțiune inițială, valabilă pe o durată de timp limitată, a dezactivării exponențiale datorate mecanismului de blocare a centrilor activi ai catalizatorului descris de schema (8).

Odată stabilit faptul că modelul liniar de dezactivare a aluminei este valabil pentru toate cele patru variante experimentale studiate, s-a urmărit eliminarea punctelor experimentale care prezintă abateri pronunțate de la regula de comportare generală. Drept criteriu de eliminare a valorilor anormale s-a ales compararea deviației standard a regresiei cu reziduurile punctelor experimentale. După trei eliminări succesive ale punctelor pentru care reziduul era mai mare decît valoarea deviației standard, valorile experimentale rămase au avut coeficientul de corelație cuprins între 0,963 și 0,999. Rezultatele obținute în selecția punctelor experimentale pentru variantele V_1—V_4 sînt prezentate în tabelul 3.

După cum se observă, selecția punctelor experimentale nu a afectat pronunțat valorile constantelor a_0 și b_1 din ecuația liniară de dezactivare. Rămîn astfel valabile dependențele ce se pot stabili între condițiile experimentale variate, respectiv temperatura de calcinare a aluminei și raportul molar metanol: fenol în fluxul de alimentare, și variația activității catalitice a aluminei, descrisă prin conversia inițială a fenolului (a_0) și prin viteza de scădere a conversiei (b_1).

Creșterea raportului molar metanol : fenol de la 1,1 la 1,5 în variantele V_1—V_3 are ca efect creșterea conversiei inițiale a fenolului de la 57,14 la 73,65%, dar crește, de asemenea, și viteza de dezactivare a aluminei.

Activarea aluminei prin calcinare la 900°C are ca efect scăderea conversiei inițiale a fenolului de la 73,65% (în varianta V_3) la 63,58% (în varianta V_4), dar scade și viteza de dezactivare a aluminei de la 0,199 la 0,048% fenol/h.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu efectul pe care îl are o temperatură mărită de calcinare asupra proprietăților fizico-structurale ale aluminei utilizată în reacția de alchilare a fenolului cu metanol. Odată cu creșterea acestei temperaturi de la 500 la 900°C suprafața specifică a aluminei scade și totodată scad și numărul și tăria centrilor acizi. În această situație alumina devine mai puțin activă și este normal să se producă o scădere a conversiei fenolului în varianta V_4 față de varianta V_3.

Considerînd că dezactivarea aluminei are loc în principal prin blocarea centrilor activi de către produși reziduali, îndeosebi de către compuși polimetilați, se explică de ce în cazul creșterii raportului molar metanol : fenol crește și viteza de dezactivare a catalizatorului.

Pentru a selecta din cele patru variante experimentale varianta optimă pe baza ecuațiilor de dezactivare stabilite pentru fiecare caz în parte, s-a apelat la două criterii:

— durata de funcționare a catalizatorului pînă în momentul atingerii unei conversii minime, considerată ca neeconomică (de exemplu 35%) și

— valoarea conversiei medii pe o anumită perioadă de timp, calculată cu ajutorul relației:

$$\bar{a} = \frac{1}{t} \int_0^t a \cdot dt \qquad (17)$$

Rezultatele obținute în aplicarea acestor două criterii celor patru variante experimentale sînt prezentate în tabelul 4.

Durata maximă de funcționare a catalizatorului pînă la scăderea conversiei fenolului la 35% se obține în cazul variantei V_4.

Tabelul 4

DURATA DE FUNCȚIONARE A ALUMINEI PÎNĂ LA O CONVERSIE A FENOLULUI DE 35% ȘI CONVERSIILE MEDII OBȚINUTE CONFORM MODELULUI LINIAR DE DEZACTIVARE.

Varianta	Ecuația de dezactivare	Durata de funcționare, h	Conversii medii (%) pe perioada		
			0—100 h	0—200 h	0—300 h
$V_1(500; 1,1)$	$a = 57,14 - 0,038\ t$	583	55,2	53,3	51,4
$V_2(500; 1,3)$	$a = 70,72 - 0,162\ t$	220	62,6	54,5	46,4
$V_3(500; 1,5)$	$a = 73,65 - 0,199\ t$	192	63,7	53,7	43,8
$V_4(900; 1,5)$	$a = 63,58 - 0,048\ t$	595	61,2	58,8	56,4

Conversia medie a fenolului este însă în funcție de timpul total de reacție considerat. Astfel, pentru o durată de 100 ore, conversia medie obținută crește în ordinea $V_1 < V_4 < V_2 < V_3$; pentru durata de 200 ore ordinea este $V_1 < V_3 < V_2 < V_4$; iar pentru durata reacției de 300 ore ordinea de creștere a conversiei medii este $V_3 < V_2 < V_1 < V_4$.

Considerînd o conversie medie de 55—60% ca satisfăcătoare, se poate aprecia că din punctul de vedere al vitezei de dezactivare a catalizatorului varianta optimă este V_4, reconfirmîndu-se rezultatul obținut prin primul criteriu de selecție.

Concluzii

1. Alumina utilizată drept catalizator în reacția de metilare a fenolului în fază de vapori suferă în cursul reacției un proces de dezactivare care poate fi descris printr-o ecuație liniară în funcție de timp.

2. Dezactivarea liniară a aluminei se poate explica printr-un proces de blocare a centrilor activi de pe suprafața aluminei de către produși reziduali ce se formează în paralel cu produșii principali de metilare a fenolului.

3. Activarea aluminei prin calcinare la 900°C și folosirea unui raport molar scăzut metanol : fenol în fluxul de alimentare conduc la micșorarea vitezei de dezactivare a aluminei.

Bibliografie

1. IONESCU, N. I., CHIRCA, M., MEROIU, E. și HERSCOVICI, J., React. Kinet. Catal. Lett., 15, nr. 4, 1980, p. 425.
2. CHIRCA, M., CALDARARU, M., IONESCU, N. I., MEROIU, E. și HERSCOVICI, J., Rev. Chim., 32, nr. 12, 1981, p. 1167.
3. SZEPE, S. și LEVENSPIEL, O., „Proceedings of the Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering", Bruxelles, 1968, Pergamon Press, Oxford, 1971, p. 265.
4. LEVENSPIEL, O., J. Catal., 25, 1972, p. 265.
5. WOJCIECHOWSKI, B. W., Cat. Rev.-Sci. Eng., 9, 1974, p. 79.
6. CARNAHAN, B., LUTHER, H. A. și WILKES, J. O., „Applied Numerical Methods", Wiley, London, 1969, p. 571.

Intrat în redacție: 27. VI. 1984.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORURII DE ALUMINIU HEXAHIDRAT

Brevet R.S.R. nr. 87230

Clorura de aluminiu hexahidrat conform invenției se obține din materii prime nebauxitice sărace — argile, caoline — cu conținuturi de 18—30% Al_2O_3 și este utilizată la obținerea de coagulanți pentru purificarea apelor și a nămolurilor.

Prin procedeul descris în invenție, extragerea aluminiului din argilele sărace se face cu randamente de extracție de 80—90%, prin solubilizarea aluminiului și fierului în contracurent, în două trepte de extracție cu acid clorhidric rezidual de 20%, la temperaturi de 100—150°C. Separarea celor două faze se face în soluție de clorură de aluminiu hexahidrat coagulat și reziduu sticlos, utilizabil după spălare și uscare în industria materialelor de construcție.

Prin aplicarea acestui procedeu se obțin următoarele avantaje:

— se folosesc materii prime nebauxitice sărace în aluminiu, bogate în fier și în siliciu;

— se valorifică acidul clorhidric rezidual provenit din instalațiile de solvenți clorurați;

— se realizează un produs lichid sau solid cu conținut variabil de fier, utilizabil cu rezultate foarte bune la purificarea apelor și nămolurilor;

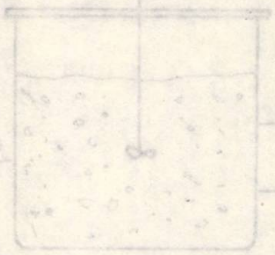
— se obține un randament de extracție a aluminiului din materia primă, de 80—90% și un reziduu silicos cu conținut redus de fier, ce poate fi utilizat în industria materialelor de construcție.

Dosar nr. 11199
Data înregistrării: 03.09.1983
Data publicării: 30.07.1985
Int. Cl[3]: Co1F7/56

Titular: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase, București

EMIL PĂTRAŞCU
EUGEN PINCOVSCHI

Influenţa anionului asupra precipitării hidroxidului de magneziu



C.Z.: 66.065.2:661.846.23

Se prezintă un studiu al influenţei anionului asupra procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu din soluţii solubile de azotat, clorură şi sulfat de magneziu cu amoniac gazos. Cristalele de hidroxid de magneziu cu distribuţie granulometrică favorabilă cresc în seria azotat — clorură — sulfat, indiferent dacă se lucrează cu exces de agent de precipitare de 5 sau de 20%. Cele mai mari randamente de precipitare ale magneziului se obţin în cazul variantei azotat.

The paper presents a study of the influence of the anion on the precipitation process of magnesium hydroxide from soluble solutions of nitrate, magnesium chloride and sulphate with gaseous ammonia. The magnesium hydroxide cristals with a favourable granulometric distribution increase in the series nitrate-chloride-sulphate, both in the case of working with an excess of preparation agent of 5 and 20%. The highest precipitation yields of magnezium are obtained in the case of nitrate.

В работе представлено изучение влияния аниона на процесс осаждения гидроокиси магния из растворов азотнокислого, хлористого и сернокислого магния с помощью газообразного аммиака. Кристаллы гидроокиси магния с хорошим гранулометрическим распределением растут в ряду нитрат — хлорид — сульфат, независимо от того — применяется агент осаждения в избытке 5 или 20%. Наибольшие выхода осаждения магния получаются в случае варианта нитрат.

Obţinerea hidroxidului de magneziu este un proces complex şi dificil, deoarece în urma operaţiilor de precipitare se obţine un produs avînd tendinţe de floculare, amorf şi cu structură nedefinită, ceea ce îi conferă caracteristici nesatisfăcătoare de sedimentare, filtrare şi spălare. Din cauza interesului tehnic mare pe care îl prezintă oxidul de magneziu, există o literatură bogată privind obţinerea lui, care însă nu dă posibilitatea alegerii variantei de proces optime. În această lucrare, s-a efectuat un studiu al influenţei anionului asupra procesului de precipitare din soluţii solubile de săruri de magneziu, cu amoniac gazos, proces în urma căruia rezultă hidroxid de magneziu.

Partea teoretică

Hidroxidul de magneziu se formează din soluţii apoase, prin precipitare cu amoniac gazos, conform reacţiei:

$$MgX_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4X \quad (1)$$

în care:

$$X = NO_3^-,\ Cl^-\ \text{sau}\ 1/2\ SO_4^{2-}.$$

Dr. ing. EMIL PĂTRAŞCU, ICECHIM — Bucureşti.
Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În procesul precipitării hidroxidului de magneziu se formează, de regulă, agregate de particule primare ale căror dimensiuni sînt influenţate de o serie de parametri, cum sînt: temperatura, *p*H-ul, natura şi concentraţia reactanţilor, raportul dintre reactanţi, diferitele impurităţi conţinute. Particulele primare ce se formează au tendinţa de a se constitui în formaţiuni amorfe de dimensiuni reduse — de ordinul micronilor — avînd un volum aparent relativ mare, datorat apei adsorbite la suprafaţa particulelor sau reţinută în însăşi reţeaua hidroxidului de magneziu [1—2]. În faza ulterioară a procesului de precipitare, are loc un proces de recristalizare, care este însoţit de eliberarea apei reţinută şi de scăderea volumului aparent al precipitatului [3]. Gjaldback [4] a arătat că hidroxidul de magneziu există în două modificaţii diferite, cu o formă mai solubilă, labilă şi o formă mai stabilă şi mai puţin solubilă, trecerea dintr-o fază în alta avînd loc printr-un proces ulterior de recristalizare. Proprietăţile finale ale precipitatului sînt afectate de condiţiile stoichiometrice ale reacţiei, de modul de adăugare al celor două soluţii şi de ordinea acestora. Dacă se lucrează cu soluţii a căror concentraţie este mai mare de 1 M, se obţine un produs care sedimentează greu şi este gelatinos

[5—6]. În cazul în care se lucrează în sistem continuu, volumul aparent al precipitatului rezultat este mai mic decît cel obținut în condiții similare de concentrație, în proces discontinuu. În proces continuu, existența unui mic exces de sare de magneziu, face posibilă obținerea unor agregate cu volum mic, dar cu viteze de sedimentare mari [7]. Mulți cercetători au fost interesați în dezvoltarea unei metode de preparare a unor precipitate bine caracterizate din punct de vedere cristalografic [8—9]. Rezultatele unui studiu de nucleație omogenă a hidroxidului de magneziu arată că numărul de unități stoichiometrice de hidroxid de magneziu în nucleul critic este de 33 [10]. În urma acestor determinări, a rezultat o concentrație inițială critică a produsului $\lg[Mg^{2+}]\cdot[OH^-]^2 = -9{,}2$, necesară pentru a iniția nucleația omogenă a hidroxidului de magneziu. Liu și Nancollas [1] au găsit că expresia:

$$d[Mg^{2+}]/dt = k_c \cdot S[([Mg^{2+}][OH^-]^2)^{1/3} - (K_{sp}/f_1^2 \cdot f_2)^{1/3}]^n \quad (2)$$

descrie cel mai bine creșterea germenilor cristalelor de hidroxid de magneziu în soluții suprasaturate.

Partea experimentală

Probele de precipitare a hidroxidului de magneziu au fost efectuate la temperatura de 80±0,5°C, într-un reactor continuu de precipitare, care a avut un volum de 1 100 cm³. Soluțiile ce au fost utilizate au avut o concentrație de 1,5 moli/l, respectiv, 60 g/l MgO, ceea ce corespunde la 222 g/l, azotat de magneziu, 142,5 g/l clorură de magneziu și 180 g/l sulfat de magneziu. Aceste soluții au fost preparate din săruri pure, filtrate și aduse în rezervoarele specifice de alimentare. Introducerea soluțiilor solubile de săruri de magneziu s-a făcut pe la partea superioară a reactorului. Ca agent de precipitare, s-a utilizat amoniacul gazos, care a fost introdus în reactor cît mai omogen printr-un barbotor inelar, amplasat la partea inferioară a reactorului, asigurîndu-se astfel o dispersie avansată a acestuia în masa de reacție. Reactorul continuu de precipitare, a cărui schemă este prezentată în figura 1, a fost prevăzut cu sistem de agitare. Intrarea 1 și 2 reprezintă soluțiile de alimentare pentru azotatul, clorura sau sulfatul de magneziu, pe de o parte, și amoniac gazos, pe de altă parte. Amestecarea circuitelor de alimentare în reactor are ca rezultat producerea hidroxidului de magneziu, care din cauza solubilității mici de circa 10^{-4} moli/l precipită [11].

Obiectivul acestei lucrări l-a constituit măsurarea acestei viteze de precipitare, ca o funcție de natura anionului și condițiile de lucru. Debitul de alimentare a fost astfel reglat încît să se mențină 1 100 cm³ suspensie în reactor la timpi de staționare de 20, 30 și 40 min. Operația de precipitare s-a considerat că a ajuns în regim staționar după 9—10 timpi de staționare de funcționare continuă, după care probele evacuate au fost supuse analizelor chimice și granulometrice. Pentru analiza granulometrică, s-a utilizat o balanță de sedimentare tip Sartorius. Gradul de cristalinitate al precipitatului a fost determinat prin analize roengenografice.

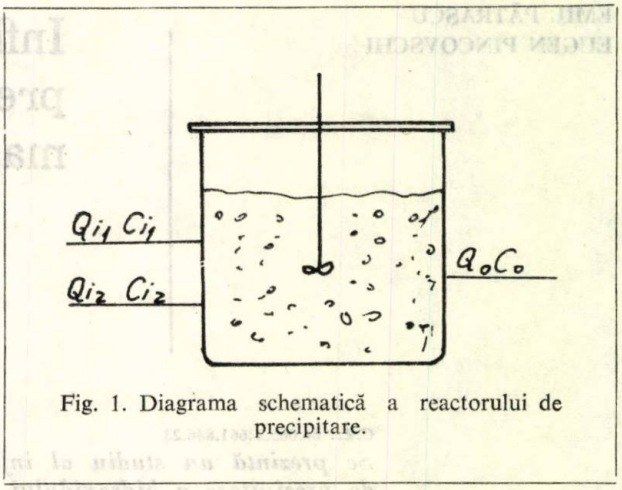


Fig. 1. Diagrama schematică a reactorului de precipitare.

Rezultate

Pentru caracterizarea distribuției dimensiunilor, s-a utilizat ipoteza creșterii independente, utilizînd analiza balanței de populare, [12]:

$$n = n^0 \cdot \exp(-L/G\tau) \quad (3)$$

în care:

n este densitatea de populare, no/ml·μm;
n^0 — densitatea de nuclee de populare, no/ml·μm;
L — caracteristica dimensiunii cristalelor, μm;
G — viteza de creștere a cristalelor, μm/min;
τ — timpul mediu de staționare, min.

Ecuația (3) reprezintă corelația funcțională dintre dimensiunea „L" și densitatea de particule „n", la momentul τ, pentru un anumit timp de staționare în reactor, definit prin relația [7]:

$$\tau = V/Q \quad (4)$$

în care:

V este volumul reactorului, l;
Q — debitul de alimentare al reactorului, l/min.

Ecuația (3) caracterizează distribuția dimensiunilor și poate fi utilizată pentru a obține distribuția granulometrică la momentul 0, 1, 2... m [13]. Mărimea cristalelor obținute în cristalizator este dependentă de parametrii ecuației (3). Timpul de alimentare a reactorului este variabil, pe cînd densitatea nucleelor și viteza de creștere sînt corelate cu cinetica fundamentală de cristalizare. Dacă ecuația (3) modelează cu succes datele pentru distribuția dimensiunilor, atunci semilogaritmul punctelor „n" față de „L" dă viteza de creștere „G" și densitatea de nuclee „n^0". Viteza de formare este definită prin relația;

$$J = n^0 \cdot G \quad (5)$$

Atît viteza de formare „J", cît și viteza de creștere „G", sînt influențate la rîndul lor de suprasaturație. Ordinul cinetic „i", care este o măsură indirectă a influenței suprasaturației asupra vitezei de formare (nucleație) și a vitezei de creștere a cristalelor, este definit, la rîndul său, de relația:

$$n^0 = k_N \cdot G^{i-1} \quad (6)$$

în care k_N este constantă.

Toți acești parametri au fost determinați experimental printr-o serie de probe la diferite nivele de suprasaturație, prin reprezentarea funcției de distribuție (3).

Ecuația bilanțului de materiale pentru o fracțiune granulometrică „j" poate fi scrisă sub forma:

$$\beta_j \cdot g_s \cdot 10^{-2} = n_j \cdot \rho_{gr} \cdot \bar{L}_j^3 \cdot \Delta L_j \qquad (7)$$

în care:

β_j este fracțiunea granulometrică a componentului „j", %;

g_s — conținutul de cristale precipitate în unitatea de volum, g/l;

n_j — numărul de particule al fracțiunii granulometrice „j", no/ml·μm;

ΔL_j — intervalul de mărime al fracțiunii granulometrice „j".

Pe baza analizei granulometrice, ecuația (7) permite calculul numărului de cristale în unitatea de volum, corespunzător unei anumite dimensiuni medii a cristalelor. În cazul precipitării hidroxidului de magneziu cu un exces de 20% amoniac, la un timp de staționare de 30 min în reactor, datele prezentate în tabelul 1 scot în evidență faptul că cele mai mari dimensiuni ale cristalelor se obțin în cazul utilizării ca materie primă a sulfatului de magneziu, iar cele mai mici dimensiuni se obțin pentru azotatul de magneziu.

Este de menționat proporția de cristale cu dimensiunile cuprinse între 0—15 μm, care crește de la varianta „sulfat" (S) la varianta „azotat" și anume, de la 27,2% la 37,3%, pentru varianta „clorură" (C) procentul fiind de 30,3%. Acest lucru este redat în figura 2, unde a fost prezentată densitatea de particule în funcție de dimensiunea „L", în care „n" este numărul de particule pe unitatea de volum.

Figura 2 prezintă un exemplu al punctelor de distribuție a dimensiunilor obținute pentru fiecare probă experimentală. Este ușor de arătat că integrînd

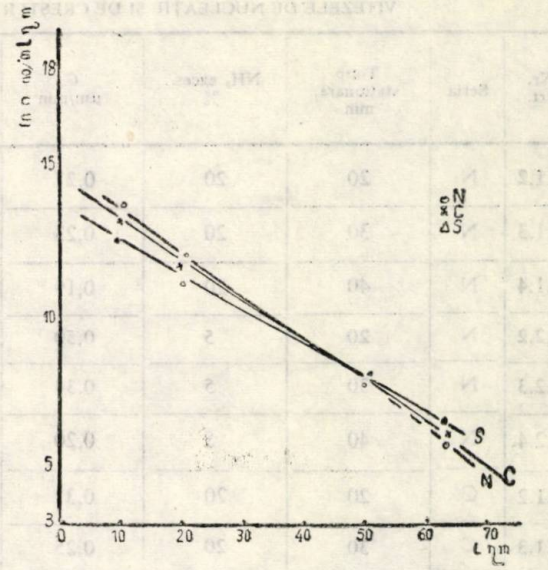


Fig. 2. Distribuția granulometrică a hidroxidului de magneziu pentru experimentările 1.1.3, 2.1.3 și 3.1.3.

$\int_0^\infty ndL$ se obține $n(L, \infty) = n^0 \cdot G \cdot \tau \cdot \exp(-L/G\tau)$. Astfel, un punct al lui ln n față de „L", va avea panta $-1/G\tau$.

Rezultă că cel mai indicat a se utiliza este sulfatul de magneziu. Abateri mari de la curbele prezentate se obțin pentru dimensiunile mici ale agregatelor cristaline, aceasta datorîndu-se abaterilor de la forma regulată a agregatelor cristaline precipitate.

În tabelul 2, sînt prezentate vitezele de formare și de creștere a precipitatului de hidroxid de magneziu, atît pentru exces de 20% agent de precipitare, cît și pentru exces de 5%. Datele prezentate indică faptul că excesul de 20% amoniac are un prim corespondent în vitezele de creștere mai mici pentru toate cele trei cazuri: azotat (N), clorură (C) și sulfat (S). Acest fapt este logic, deoarece excesul de OH^- face posibilă depășirea produsului de solubilitate la

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA GRANULOMETRICĂ A HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU PENTRU CELE TREI VARIANTE N, C, S, LA UN EXCES DE 20% AMONIAC ȘI UN TIMP DE STAȚIONARE DE 30 MIN.

Nr. fracțiunii	Fracțiune granulometrică		$\bar{L}_i$, μm	ΔL_i	β_{i_N} 1.1.3 %	β_{i_C} 2.1.3 %	β_{i_S} 3.1.3 %	$n_N^0 \cdot 10^{-3}$, no/μm·ml	$n_C^0 \cdot 10^{-3}$, no/μm·ml	$n_S^0 \cdot 10^{-3}$, no/μm·ml
1	−71	+56	64	15	2,1	4,3	7,2	0,278	0,33	0,53
2	−56	+40	48	16	10,4	15,0	16,5	2,07	2,57	2,73
3	−40	+26	33	14	22,3	24,9	27,9	13,65	13,14	14,19
4	−26	+16	12	10	26,9	25,5	21,2	102,3	83,5	66,8
5	−16	+6	11	10	24,4	19,9	13,5	645	452	296
6	−6	0	3	6	12,9	10,4	13,7	28 078	19 503	24 753

Tabelul 2

VITEZELE DE NUCLEAȚIE ȘI DE CREȘTERE ȘI ANALIZA CHIMICĂ A AFLUENȚILOR REACTORULUI

Nr. crt.	Seria	Timp staționare, min	NH_3 exces, %	G, μm/min	$n^0 \cdot 10^{-5}$, no/ml·min	$J \cdot 10^{-5}$, no/ml·min	Randament Mg^{2+} precipitare, %	Ecuația dreptei $\ln n^0 - L$
1.1.2	N	20	20	0,27	29,28	7,90	91,2	$0{,}185\,x + y = 14{,}89$
1.1.3	N	30	20	0,23	24,21	5,57	92,0	$0{,}144\,x + y = 14{,}70$
1.1.4	N	40	20	0,19	19,43	3,73	93,2	$0{,}131\,x + y = 14{,}48$
1.2.2	N	20	5	0,50	1,37	0,69	79,5	$0{,}1\,x + y = 11{,}83$
1.2.3	N	30	5	0,34	1,23	0,42	80,8	$0{,}098\,x + y = 11{,}72$
1.2.4	N	40	5	0,20	1,05	0,21	79,5	$0{,}125\,x + y = 11{,}56$
2.1.2	C	20	20	0,31	18,86	5,85	81,7	$0{,}161\,x + y = 14{,}45$
2.1.3	C	30	20	0,25	16,23	4,04	81,6	$0{,}134\,x + y = 14{,}30$
2.1.4	C	40	20	0,20	13,81	2,76	80,8	$0{,}125\,x + y = 14{,}14$
2.2.3	C	30	5	0,56	0,86	0,48	72,1	$0{,}089\,x + y = 11{,}36$
3.1.2	S	20	20	0,34	9,36	3,18	82,7	$0{,}147\,x + y = 13{,}75$
3.1.3	S	30	20	0,28	8,06	2,30	82,2	$0{,}118\,x + y = 13{,}60$
3.1.4	S	40	20	0,22	6,61	1,46	81,8	$0{,}114\,x + y = 13{,}40$
3.2.3	S	30	5	0,71	0,38	0,27	71,4	$0{,}07\,x + y = 10{,}34$

o concentrație mai mică a ionilor Mg^{2+}. În toate cazurile, se ajunge la o separare mai eficientă a magneziului pentru exces de 20% amoniac, comparativ cu probele obținute cu exces de 5%. De notat că valoarea finală a Mg^{2+} în efluent este cea mai mică pentru varianta „azotat", dar, în schimb, se obțin cele mai mici viteze de creștere, și anume, de 0,19—0,28 μm/min. Cele mai mari viteze de creștere a cristalului de hidroxid de magneziu se obțin pentru variantele „sulfat" și clorură", ceea ce, la o primă analiză, ar demonstra avantajul acestor două variante. În timp ce se ajunge la o separare bună a magneziului la varianta „azotat" pentru exces de 20% amoniac, se pare că se face un sacrificiu, deoarece această serie prezintă cele mai mici valori pentru viteza de creștere și cele mai mari valori pentru viteza de formare. Această combinație rezultă într-un număr mare de cristale relativ mici, ceea ce face faza de filtrare și spălare greoaie, comparativ cu celelalte două serii.

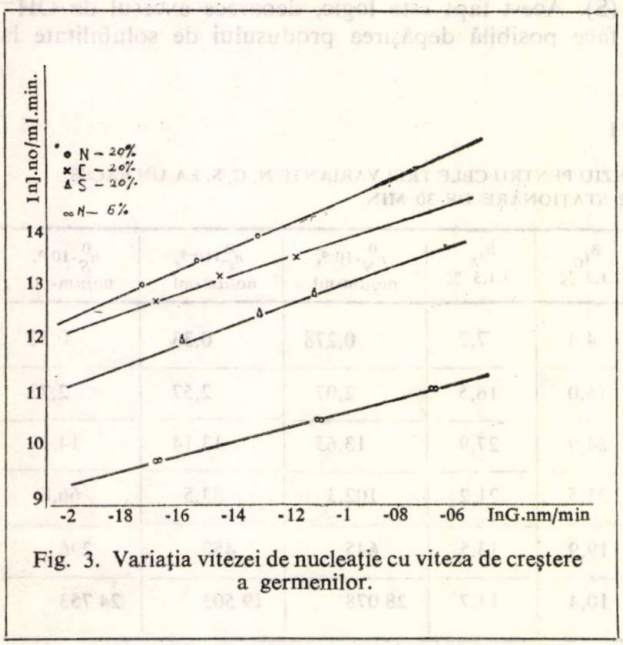


Fig. 3. Variația vitezei de nucleație cu viteza de creștere a germenilor.

Pentru determinarea ordinului cinetic „i" și a constantei cinetice „k_N" din ecuația (6), s-a reprezentat în figura 3, pentru fiecare serie de probe, variația vitezei de formare cu viteza de creștere a cristalelor. Tabelul 3 prezintă aceste rezultate. Cele mai mari viteze de creștere a hidroxidului de magneziu le prezintă varianta „sulfat", pentru aceleași condiții de precipitare. Ordinele cinetice ale variantelor „sulfat" și „clorură" sînt destul de apropiate 1,7 față de 1,8. Cel mai mic ordin cinetic se obține pentru varianta „nitrică" cu exces de agent de precipitare de 5%, și anume, de 1,3.

Din figura 4, unde se prezintă interdependența randament de precipitare a magneziului — ordin cinetic, rezultă că pentru mărirea randamentului de precipitare trebuie atinse ordine cinetice mai mari, fapt dovedit și în alte lucrări [11—13].

Tabelul 3 scoate în evidenţă faptul că, pentru ordinul cinetic şi constanta cinetică, în cazul aceluiaşi anion, nu se obţin valori identice pentru toate seriile. Acest lucru se explică prin faptul că ordinul cinetic este o funcţie cu largi schimbări în valoarea suprasaturaţiei, cum a fost sugerat [16], în condiţiile în care sînt plauzibile schimbări fundamentale în fenomenele de suprafaţă, deoarece seriile de probe variază de la exces de 5 la 20% agent de precipitare. Aceste schimbări de mecanism pot explica variaţia importantă în concentraţia Mg^{2+} din efluent în regim staţionar, valoarea lui „i" fiind o funcţie puternică de concentraţia OH^-. Cele mai bune randamente

Tabelul 3

INFLUENŢA PARAMETRILOR CINETICI i, k_N, ASUPRA RANDAMENTULUI MEDIU DE PRECIPITARE A Mg^{2+}

Seria	NH_3 exces, %	Randament precipitare, %	i	k_N	Ecuaţia dreptei $\ln n^0 - \ln G$
$N_{1\cdot1}$	20	92,1	2,2	$1,41\cdot10^7$	$y = 1,2\,x + 16,46$
$C_{2\cdot1}$	20	81,4	1,7	$0,42\cdot10^7$	$y = 0,7\,x + 15,27$
$S_{3\cdot1}$	20	82,2	1,8	$0,22\cdot10^7$	$y = 0,8\,x + 14,61$
$N_{2\cdot1}$	5	79,9	1,3	$1,69\cdot10^5$	$y = 0,3\,x + 12,61$

de precipitare ale magneziului se obţin în cazul variantei nitrice, parametru tehnologic important în alegerea variantei optime de proces. Deoarece această variantă prezintă cele mai mici viteze de creştere a germenilor cristalini comparativ cu varianta sulfat sau clorură, este necesară mărirea timpului de staţionare în reactor şi prezenţa în soluţia iniţială a sărurilor ce se formează, care micşorînd valoarea suprasaturaţiei, influenţează decisiv calitatea hidroxidului de magneziu precipitat în sensul obţinerii unor viteze de sedimentare, filtrare şi spălare accesibile din punct de vedere industrial.

Discuţii

Dacă M_T reprezintă densitatea suspensiei în unităţi de masă/volum, densitatea suspensiei poate fi calculată ca [12];

$$M_T = 6\cdot k_v\cdot\rho\cdot n^0(G\cdot\tau)^4 \qquad (8)$$

unde:

k_v este factor de formă;

ρ — densitatea cristalului ca masa unităţii de volum.

Dacă se presupune M_T constantă pentru o serie de probe la un pH dat, ecuaţia (8) poate fi folosită

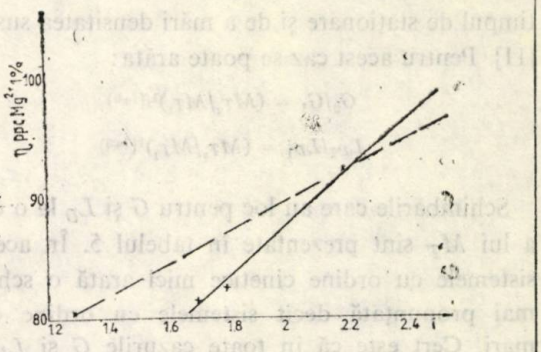


Fig. 4. Interdependenţa randament de precipitare — ordin cinetic:
------ pentru varianta nitrică (N); —— exces 20% NH_3 pentru N.S.C.

pentru a arăta că pentru cristalizările la stadiul 1 şi 2 se obţin relaţiile:

$$G_2/G_1 = (\tau_1/\tau_2)^4/(i+3) \qquad (9)$$

$$L_{D_2}/L_{D_1} = (\tau_2/\tau_1)^{(i-1)}/(i+3) \qquad (10)$$

unde:

L_D este dimensiunea dominantă a cristalului şi este definită ca $L_D = 3\cdot G\cdot\tau$.

Pentru o creştere de 100% a timpului de staţionare, faza a 2-a, rezumă schimbările care au loc pentru G şi L_D pentru cazurile cînd: $i = 1,3$; 1,7; 1,8; 2,2 (tabelul 4). Dacă procesul de precipitare este unul care operează aşa încît ordinul cinetic este mai mare decît unu, atunci mărirea timpului de staţionare măreşte dimensiunea dominantă, producîndu-se astfel o distribuire a măririi cristalului în cristale mai mari şi proprietăţi mai bune de sedimentare. Cele mai mari creşteri ale distribuţiei mărimii în cazul unei dublări a timpului de staţionare se obţine pentru varianta „azotat", care prezintă, de altfel, cel mai mare ordin cinetic. Dezavantajul este, desigur, creş-

Tabelul 4

INFLUENŢA DUBLĂRII TIMPULUI DE STAŢIONARE ASUPRA LUI G ŞI L_D

Seria	i	G, %	L_D, %
$N_{1\cdot2}$	1,3	−47,6	+5,0
C	1,7	−44,8	+10,1
S	1,8	−44,0	+13,1
$N_{1\cdot1}$	2,2	−41,3	+17,3

terea necesară a volumului reactorului (sau a reactoarelor) pentru a permite mărirea timpului de staţionare.

Alte schimbări ce sînt efectuate în mod obişnuit în cazul unor astfel de procese de precipitare a hidroxi-

dului de magneziu sînt pentru a menține constant timpul de staționare și de a mări densitatea suspensiei [11]. Pentru acest caz se poate arăta:

$$G_2/G_1 = (M_{T_2}/M_{T_1})^{1/(i+3)} \quad (11)$$

$$L_{D_2}/L_{D_1} = (M_{T_2}/M_{T_1})^{1(i+3)} \quad (12)$$

Schimbările care au loc pentru G și L_D la o dublare a lui M_T sînt prezentate în tabelul 5. În acest caz, sistemele cu ordine cinetice mici arată o schimbare mai pronunțată decît sistemele cu ordine cinetice mari. Cert este că în toate cazurile G și L_D cresc, dînd o distribuție a dimensiunilor favorabilă.

Tabelul 5

INFLUENȚA DUBLĂRII DENSITĂȚII DE SUSPENSIE ASUPRA LUI G ȘI L_D

Seria	i	G, %	L_D, %
$N_{1.2}$	1,3	+ 17,2	+ 17,2
C	1,7	+ 15,7	+ 15,7
S	1,8	+ 15,3	+ 15,3
$N_{1.1}$	2,2	+ 13,0	+ 13,0

Comparînd tabelul 4 cu tabelul 5, rezultă că există mai multe opțiuni avantajoase pentru a obține cea mai favorabilă distribuție a dimensiunilor. De exemplu, mărirea dimensiunii dominante a cristalelor poate fi atinsă fie prin mărirea timpului de staționare, fie prin mărirea densității M_T. De aici rezultă că pentru o decizie corectă, este absolut necesară cunoașterea parametrilor cinetici. Pentru cazul în care procesul operează la ordine cinetice mici, aproape de *1*, opțiunea este clară către alegerea creșterii densității M_T. Pentru cazul în care procesul operează la ordine cinetice mari, cel mai bun răspuns pentru o distribuție granulometrică favorabilă este creșterea timpului de staționare, coroborată cu mărirea densității M_T prin recircularea suspensiei.

Concluzii

Toate cazurile de precipitare a hidroxidului de magneziu studiate au arătat un grad de cristalinitate de 100% a precipitatului obținut. Cele mai mari viteze de creștere a germenilor cristalini la precipitarea cu amoniac gazos din soluții solubile, le prezintă varianta „sulfat", cele mai mici obținîndu-se pentru varianta „azotat", indiferent dacă se lucrează cu exces de 5 sau 20% agent de precipitare. În schimb, din punctul de vedere al randamentului de precipitare — parametru tehnologic determinant — cele mai mari valori se obțin în cazul variantei „azotat". Apoi, această variantă de obținere a hidroxidului de magneziu poate fi grefată pe instalațiile existente de obținere a azotatului de amoniu, ceea ce nu este posibil pentru sulfat sau clorură de magneziu.

Mărirea timpului de staționare în reactor și a densității M_T determină o distribuție granulometrică favorabilă a hidroxidului de magneziu, care influențează în mod direct vitezele de filtrare și spălare a acestora.

Notații

g_s — conținut de cristale precipitate în unitatea de volum, g/l;

G — viteza de creștere a cristalelor, μm/min;

i — ordinul cinetic;

J — viteza de formare (nucleație), număr/ml. min;

k_N — constanta vitezei cinetice;

L — dimensiunea cristalelor, μm;

L_D — dimensiunea dominantă a cristalelor, μm;

M_T — densitatea suspensiei, g/l;

n — densitatea de populație a dimensiunii L, număr/ml·μm;

n^0 — densitatea de nuclee, număr/ml·μm;

Q — debitul de alimentare a reactorului, ml/min.;

V — volumul reactorului, ml;

τ — timpul de staționare, min;

β_j — fracțiunea granulometrică a componentului „j";

ρ — densitatea cristalului, g/l.

Bibliografie

1. LIU, S. T., NANCOLLAS și H. G., Desalination, 12, 1973, p. 75.
2. CHAUHAN, D. A., SHUKLA, B. K. și DATAR, D. S., Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol., 3, 1968, p. 14.
3. CHALYI, V. P., Zhurn. neor. chim., nr. 10, 1965, p. 265.
4. GJALDBACK, J. K., Z. Anorg. Allgem. Chem., nr. 144, 1925, p. 269.
5. KANUNGO, S. B. și BASU, U. P., Ind. J. Technol., 8, 1970, p. 185.
6. KANUNGO, S. B., De, P. K. și BASU, U. P., Ind. J. Technol., 8, 1970, p. 23.
7. SOEHNEL, O. și MARECEK, J., Kristall u Techn., 13, nr. 3, 1978, p. 253.
8. SHIRASAKI, T., Denki Kagaku, nr. 29, 1961, p. 557. CA, 1965, 62, 7186a.
9. MURATONI, H. și SHIRASAKI, T., Bull. Tokyo Inst. Techn., nr. 42, 1961, p. 15.
10. KLEIN, D. H., SMITH, M. D. și DRY, J. A. Talanta, nr. 14, 1967, p. 937.
11. DABIR, B., PETERS, R. W. și STEVENS, J. D., Ind. Eng. Chem. Fundam. nr. 21, 1982, p. 298.
12. RANDOLPH, A. D. și LARSON, M. A., „Theory of Particulate Processes" Academic Press, New York, 1971.
13. NIELSEN, A. E., „Kinetics of Precipitation", Pergamon Press, New York, 1964.
14. NIELSEN, A. E., Kristall u Technik, nr. 4, 1969, p. 17.
15. DEBSKO-HONECKA, A., PUKAS, T. și STRONSKI, I., J. Radioanal. Chem. nr. 13, 1973, p. 21.
16. JUZASZEK, P. și LARSON, M. A., AIChEJ, nr. 23, 1977, p. 460.
17. PETERS, R. W., SWINNEY, L. D. și STEVENS, J. D., AIChE Symp. Serv. 1981, nr. 77(209) p. 46.

Intrat în redacție: 26. XII. 1985

GHEORGHIŢA JINESCU
CORNELIA BALABAN
ANCA IACOBINI

Aspecte hidrodinamice în stratul fluidizat circulant

C.Z.: 66.096.5

Se prezintă informaţii obţinute pe cale experimentală, referitoare la hidrodinamica stratului fluidizat circulant. Se evidenţiază avantajele utilizării stratului fluidizat circulant comparativ cu stratul fluidizat. Se propune un model matematic pentru determinarea căderii de presiune în stratul fluidizat circulant obţinut pe baza unui experiment factorial.

Experimentally obtained information is presented, referring to the hydrodynamics of the flowing fluidized bed. The paper renders evident the advantages of using the flowing fluidized bed in comparison with the fluidized bed. A mathematical model for the determination of the pressure drop in the flowing fluidized bed is described, obtained on the basis of a factorial experiment.

В работе излагаются информации полученные экспериментальным путем о гидродинамике циркулирующего кипящего слоя. Выявляются преимущества использования циркулирующего кипящего слоя по сравнению с кипящим слоем. Предлагается математическая модель для определения падения давления в циркулирующем кипящем слое, полученная на основе факториального эксперимента.

Fluidizarea este o tehnică de lucru utilizată pentru punerea în contact a solidelor cu fluide, a cărei utilizare prezintă numeroase avantaje. Suprafaţa mare de contact solid—fluid obţinută are implicaţii pozitive asupra operaţiilor de transfer. Circulaţia şi amestecarea intensă a fazelor conduce la uniformizarea temperaturilor şi concentraţiilor în stratul fluidizat. Caracterul pseudofluid al stratului fluidizat conduce la o rezistenţă hidraulică relativ mică, realizarea de procese continue în regim staţionar etc. [1, 2].

Fluidizarea cu gaze are o aplicabilitate mai largă şi în practică operarea se desfăşoară frecvent în condiţiile fluidizării neomogene (cu bule stabile barbotoare), ceea ce, pe lîngă avantajele prezentate anterior implică şi unele dezavantaje, cum ar fi:

— cantităţi apreciabile de gaz, conţinute în bulele de gaz în mişcare ascendentă prin strat, nu intră în contact cu solidul;

— intensa amestecare inversă a gazului conduce la o micşorare a conversiei şi, uneori, favorizează reacţii secundare;

— transpunerea la scară a stratului fluidizat neomogen, este dificilă;

— viteza relativ mică a agentului de fluidizare caracteristică fluidizării neomogene conduce la valori mici ale capacităţii de producţie pe unitatea de arie a secţiunii transversale a stratului;

— amestecarea solidului nu este suficient de intensă pentru a permite utilizarea solidelor care nu curg liber sau au tendinţă de aglomerare [2].

Pentru a depăşi dificultăţile create de structura neomogenă a stratului fluidizat cu gaze, eforturile de cercetare au fost orientate spre realizarea structurilor fluidizate mai omogene [2], printre care se numără şi stratul fluidizat de viteză mare [3].

Yerushalmi [3] evidenţiază cele două tipuri de straturi fluidizate de viteză mare: stratul fluidizat turbulent (cvasiomogen, cu bule instabile) şi stratul fluidizat circulant (strat fluidizat rapid, „fast fluidized bed"). Straturile fluidizate de viteză mare prezintă unele avantaje importante faţă de stratul fluidizat neomogen:

— capacităţi mai mari de producţie;

— contact mai eficient între solid şi gaz;

— posibilitatea utilizării solidelor coezive [3].

Figura 1 evidenţiază regimurile de fluidizare reprezentînd diagrama logaritmică a variaţiei gradientului căderii de presiune în stratul fluidizat, în funcţie de viteza de alunecare w_a, calculată cu relaţia:

$$w_a = \frac{w_f}{\varepsilon} - w_s \qquad (1)$$

Stratul fluidizat turbulent, este cvasiomogen, caracterizat prin bule instabile şi amestecare intensă. Domeniul de viteză a gazului în care se realizează stratul fluidizat turbulent se plasează între cele

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, dr. ing. CORNELIA BALABAN şi ing. ANCA IACOBINI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

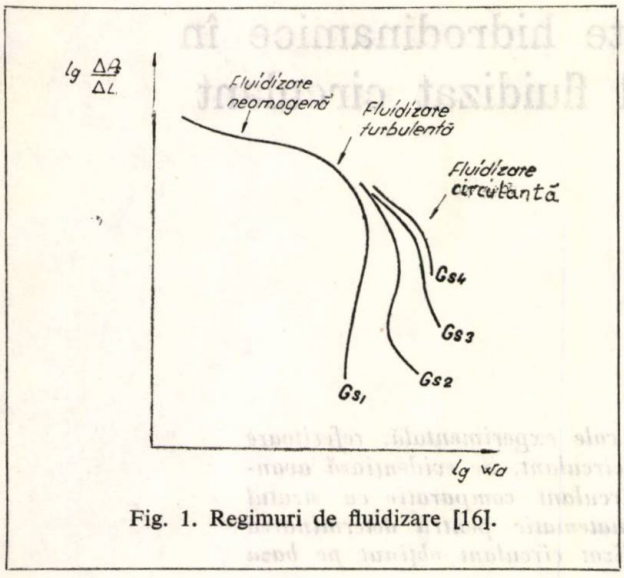


Fig. 1. Regimuri de fluidizare [16].

corespunzătoare stratului fluidizat neomogen şi stratului fluidizat circulant (fig. 1).

Intervalul de tranziţie între fluidizarea neomogenă şi fluidizarea turbulentă nu este precizat în literatură prin relaţii de dependenţă în funcţie de proprietăţile gazului şi solidului, geometria sistemului, raportul între solid şi gaz.

Această tranziţie a fost remarcată experimental de Lanneau [4], studiată apoi de Teoreanu şi Ruckenstein [5], Kehoe şi Davidson [6], Caratenuto şi colaboratorii [7], Potter şi Thiel [8], Massimilla [9], Yerushalmi şi colaboratorii [10], Canada şi colaboratorii [11]. Observaţii experimentale ale autorilor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Solid	d_p, μm	$\bar{d}_p$, μm	ρ_s, g/cm³	$_s\bar{d}_p$	w, cm/s
	Kehoe şi Davidson [6]				
Catalizator	15—44	22	1.1	24	11
Catalizator	15—90	32	1.1	35	18
Catalizator	40—90	59	1.1	65	45
Bile de sticlă	15—43	22	2.2	48	35
	Lanneau [4]				
Catalizator	30—150	70	2.0	140	120
	Carotenuto [7]				
Catalizator	—	60	0.94	56	20
Pulbere de aluminiu	—	95	1.55	147	100
	CCNY [16]				
Catalizator	0—130	49	1.07	52	61
Catalizator	0—130	49	1.45	71	91

Primele informaţii din literatură referitoare la tehnica fluidizării circulante sînt date de Lewis şi Gilliland [12], care arată că dacă se operează un strat fluidizat la viteze mari ale gazului, capabile să asigure îndepărtarea într-un timp relativ, scurt a solidului dintr-un reactor şi se alimentează simultan reactorul cu material solid cu un debit suficient de mare, se poate menţine în strat o concentraţie mare de solid, apropiată de cea a stratului fluidizat omogen, îndepărtîndu-se totodată particule solide de la partea superioară a stratului, cu un debit corespunzător.

Yerushalmi a încercat o delimitare a stratului fluidizat turbulent de stratul fluidizat circulant, urmărind efectul debitului de solid recirculat la baza stratului asupra densităţii stratului. Considerînd un strat fluidizat turbulent, mărind în continuare viteza gazului şi menţinînd un nivel constant al suprafeţei superioare a stratului prin recircularea la baza stratului a unei cantităţi de solid egale cu cea antrenată, se atinge o valoare a vitezei, viteza critică w_{cr}, la care are loc o scădere bruscă a densităţii stratului. La viteze ale gazului mai mici decît viteza critică w_{cr} introducerea unui debit de solid mai mare decît cel antrenat, duce la umplerea aparatului cu solid şi la o creştere mică a densităţii stratului (practic neglijabilă). La viteze ale gazului mai mari decît viteza critică, densitatea stratului este puternic influenţată de debitul de solid introdus la baza stratului, caracteristică a stratului fluidizat circulant.

Lucrări anterioare ([3], [10], [16]) au studiat domeniul de existenţă a stratului fluidizat circulant, proprietăţile hidrodinamice ale acestuia, încercînd să delimiteze superior domeniul de viteze caracteristic şi să stabilească diferenţa între acesta şi transportul pneumatic în fază diluată.

Diferenţa între aceste două regimuri este obiectivă şi semnificativă. În transportul pneumatic în fază diluată, concentraţia solidului este scăzută, particulele se mişcă ascendent iar vitezele de alunecare se apropie de viteza de sedimentare a particulelor individuale. În condiţiile stratului fluidizat circulant, concentraţia solidului este relativ mare, are loc agregarea particulelor în nori, agregate, filamente, amestecarea inversă a solidului este intensă, iar vitezele de alunecare sînt cu un ordin de mărime mai mari decît viteza de sedimentare a particulelor individuale.

Tranziţia între stratul fluidizat circulant şi transportul pneumatic în fază diluată are loc într-un interval de viteze mai îngust sau mai larg, mai clar sau mai difuz, în funcţie de proprietăţile fizice ale solidului. O creştere a debitului de solid la o anumită viteză a gazului (sau o scădere a vitezei gazului la un anumit debit de solid) poate crea condiţiile trecerii de la transportul pneumatic în fază diluată la fluidizarea circulantă.

O delimitare mai precisă a acestor două regimuri s-ar putea face pe baza unor proprietăţi caracteristice unui regim şi total absente în celălalt, cum ar fi amestecarea inversă a solidului (numită şi dispersie axială a solidului), existentă în strat fluidizat circulant.

Instabilitatea structurii stratului fluidizat circulant a fost studiată de Yousfi şi Gau [13] care propun criteriul de stabilitate:

$$(\mathrm{Fr})\ d_p = w_p^2/gd_p < 140 \qquad (2)$$

în concordanţă cu observaţia că particulele fine pot fi menţinute mai uşor în strat fluidizat circulant, dar care neglijează influenţa diametrului stratului. Y a n g [14] introduce un criteriu de stabilitate care ia în considerare diametrul stratului:

$$(\mathrm{Fr})_D = w_o^2/gD < (0{,}35)^2 \qquad (3)$$

care dă indicaţii asupra influenţei diametrului stratului asupra stabilităţii stării de fluidizare circulantă.

Comparînd structurile de strat fluidizat circulant, strat fluidizat şi transport pneumatic în fază diluată, se evidenţiază avantaje caracteristice fluidizării circulante [3, 4, 9, 15—17]:

— structura mai omogenă a stratului fluidizat circulant comparativ cu stratul fluidizat turbulent;

— transportul solidului are loc în celule dispuse pe înălţimea stratului în care se evidenţiază un grad înalt de amestecare inversă a solidului, conducînd la o turbulenţă avansată;

— temperatura în strat este uniformă, iar un solid introdus în stratul fluidizat circulant atinge instantaneu temperatura acestuia;

— amestecarea inversă neglijabilă a gazului, operarea apropiindu-se de condiţia curgerii piston pentru faza gazoasă;

— coeficienţii de transfer de proprietate mari, comparativ cu stratul fluidizat neomogen.

— capacitatea de producţie, raportată la aria secţiunii transversale a stratului, este mare, conducînd la avantaje economice, diametrul utilajului fiind un factor de cost mult mai important decît înălţimea sa, în special în cazul utilizării presiunilor înalte;

— stratul fluidizat circulant poate fi utilizat pentru solide coezive, dificil de fluidizat în condiţiile fluidizării neomogene;

— transpunerea la scară este mai uşoară decît în cazul fluidizării neomogene, datorită structurii uniforme pe înălţime a stratului.

Se recomandă utilizarea fluidizării circulante pentru procese catalitice gaz—solid (oxidarea etilenei, producerea acrilonitrilului, sinteza Fischer-Tropsch), procese necatalitice gaz-solid (prăjirea minereurilor sulfuroase, gazeificarea cărbunelui, calcinarea hidroxidului de aluminiu), procese de transfer de proprietate (uscare, concentrare etc.) [13], [10], [17], [18].

Studiile anterioare asupra fluidizării circulante s-au referit la straturi formate din particule fine cu proprietăţi definite într-o gamă restrînsă de dimensiuni, granulometrii, densităţi. Nu se găsesc în literatură relaţii de calcul care să precizeze condiţiile de existenţă şi parametrii hidrodinamici ai stratului fluidizat circulant în funcţie de proprietăţile particulelor solide.

Lucrarea de faţă prezintă prima fază a unui studiu asupra stratului fluidizat circulant cuprinzînd cercetări experimentale asupra influenţei proprietăţilor particulelor solide (densitate, dimensiuni şi distribuţie granulometrică) asupra domeniului de existenţă şi a parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat circulant.

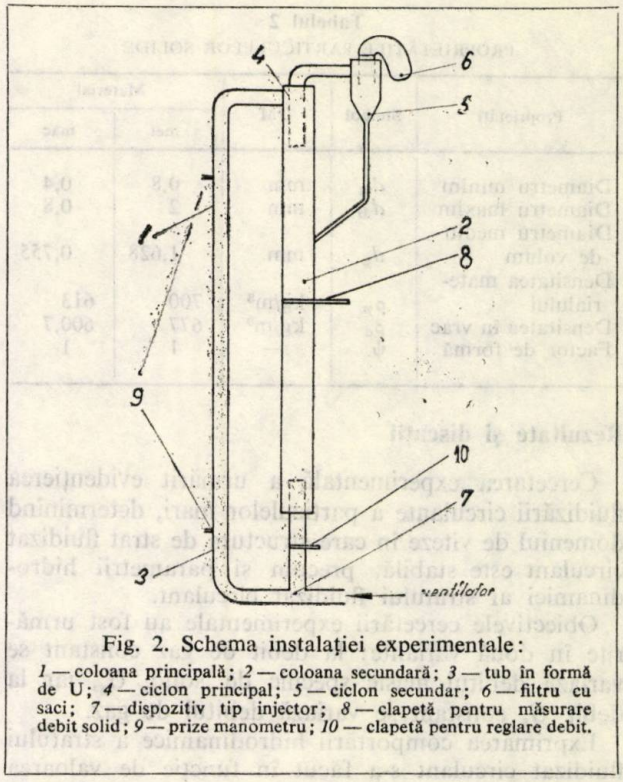


Fig. 2. Schema instalaţiei experimentale:
1 — coloana principală; *2* — coloana secundară; *3* — tub în formă de U; *4* — ciclon principal; *5* — ciclon secundar; *6* — filtru cu saci; *7* — dispozitiv tip injector; *8* — clapetă pentru măsurare debit solid; *9* — prize manometru; *10* — clapetă pentru reglare debit.

Determinări experimentale

Descrierea instalaţiei experimentale. Instalaţia experimentală utilizată, prezentată schematic în figura 2 este compusă dintr-o coloană principală (*1*) de fluidizare circulantă, cu diametrul interior $D_1 = 32{,}5$ mm şi raportul între înălţime şi diametru, $H_1/D_1 = 60$ şi o coloană secundară (*2*) de fluidizare cu rol de depozitare şi control al circulaţiei solidului, cu diametrul interior $D_2 = 60$ mm şi raportul dintre înălţime şi diametru, $H_2/D_2 = 25$. În coloana principală solidul poate fi transportat fie în condiţiile transportului pneumatic în fază diluată, fie ale fluidizării circulante. Instalaţia cuprinde două coloane pentru a asigura alimentarea continuă cu solid şi este construită din plexiglass pentru a permite observaţii vizuale. Alimentarea coloanei (*1*) se efectuează prin curgerea solidului în stare fluidizată, sub acţiunea gravitaţiei din coloana (*2*) prin tubul de legătură în formă de U (*3*), cu diametrul egal cu al coloanei principale. La ieşirea din coloana principală (*1*), particulele solide sînt separate în ciclonul principal (*4*) şi revin în coloana secundară (*2*). În vederea purificării aerului la ieşirea din instalaţie, se utilizează ciclonul secundar (*5*) şi filtrul cu saci (*6*). Direcţionarea în coloana principală (*1*) a aerului utilizat ca agent de fluidizare se efectuează cu ajutorul dispozitivului tip injector (*7*). Instalaţia permite operarea la debite de solid G_s, şi, respectiv, de gaz G_g variabile şi determinarea experimentală a căderii de presiune Δp_s, în stratul fluidizat circulant, a debitului de solid şi de gaz.

Materiale utilizate. Determinările au fost efectuate utilizînd două tipuri de particule solide, seminţe de mei şi mac, ale căror proprietăţi sînt prezentate în tabelul 2. Alegerea acestor materiale a fost impusă de dimensiunile coloanelor şi caracteristicile sursei de gaz.

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE PARTICULELOR SOLIDE

Proprietăți	Simbol	UM	Material	
			mei	mac
Diametru minim	d_m	mm	0,8	0,4
Diametru maxim	d_M	mm	2	0,8
Diametru mediu de volum	d_p	mm	1,628	0,755
Densitatea materialului	ρ_p	kg/m³	700	613
Densitatea în vrac	ρ_a	kg/m³	677	600,7
Factor de formă	ψ	—	1	1

Rezultate și discuții

Cercetarea experimentală a urmărit evidențierea fluidizării circulante a particulelor mari, determinînd domeniul de viteze în care structura de strat fluidizat circulant este stabilă, precum și parametrii hidrodinamici ai stratului fluidizat circulant.

Obiectivele cercetării experimentale au fost urmărite în două variante: la debit de gaz constant se variază debitul masic specific de solid, G_s, iar la debit G_s constant se variază debitul de gaz.

Exprimarea comportării hidrodinamice a stratului fluidizat circulant s-a făcut în funcție de valoarea concentrației în solid a stratului, exprimată prin densitatea ρ_s a acestuia, considerînd gradientul căderii de presiune în strat ca o măsură a densității sale, prin neglijarea frecărilor.

În primul set de determinări, din observații vizuale se constată că la valori mici ale debitului G_s, corespunzînd densității ρ_s mici, are loc transportul pneumatic; cu creșterea debitului de solid G_s, deci la valori mai mari ale densității ρ_s a stratului, structura sistemului bifazic se schimbă, particulele se aglomerează în filamente verticale, cu o mișcare ascendentă, înconjurate de o fază mai diluată, iar segregarea devine mai pronunțată. Pentru particulele studiate, la $\rho_s \in (20-30)$ kg/m³ se remarcă o intensificare a amestecării inverse a solidului, caracteristică fluidizării circulante. La creșterea mai accentuată a debitului de solid, corespunzătoare la $\rho_s \in (60-70)$ kg/m³, solidul este distribuit permanent în două faze: filamente și nori de particule cu o mișcare dezordonată (ascendentă, descendentă și radială) înconjurate de o fază diluată, cu un transfer rapid de solid între faze.

Parametrii hidrodinamici ai stratului fluidizat circulant, determinați experimental sînt: căderea de presiune Δp_s, densitatea ρ_s, fracția de goluri ε, viteza de alunecare w_a.

Influența debitului de solid asupra gradientului căderii de presiune la diferite viteze fictive w_f ale aerului este prezentată în figurile 3 și 4. Se constată că se poate menține în stratul fluidizat circulant o concentrație relativ ridicată a solidului (~ 13%) la viteze fictive ale aerului cu un ordin de mărime mai mare ca cele necesare fluidizării neomogene. La valori relativ mici ale vitezei fictive a aerului (4,5—5,3 m/s) există un domeniu în care o mică schimbare a valorii debitului de solid influențează puternic concentrația solidului în strat, remarcîndu-se o sensibilitate de operare a stratului fluidizat circulant. La creșterea vitezei fictive a aerului, se constată o scădere a concentrației solidului în strat la aceleași valori ale debitului de solid G_s și, totodată, existența unei dependențe aproximativ liniare a gradientului căderii de presiune de valoarea debitului de solid. Aceste observații indică necesitatea determinării experimentale a raportului optim dintre debitele celor două faze, pentru fiecare sistem, pentru a evidenția domeniul în care se asigură o concentrație relativ

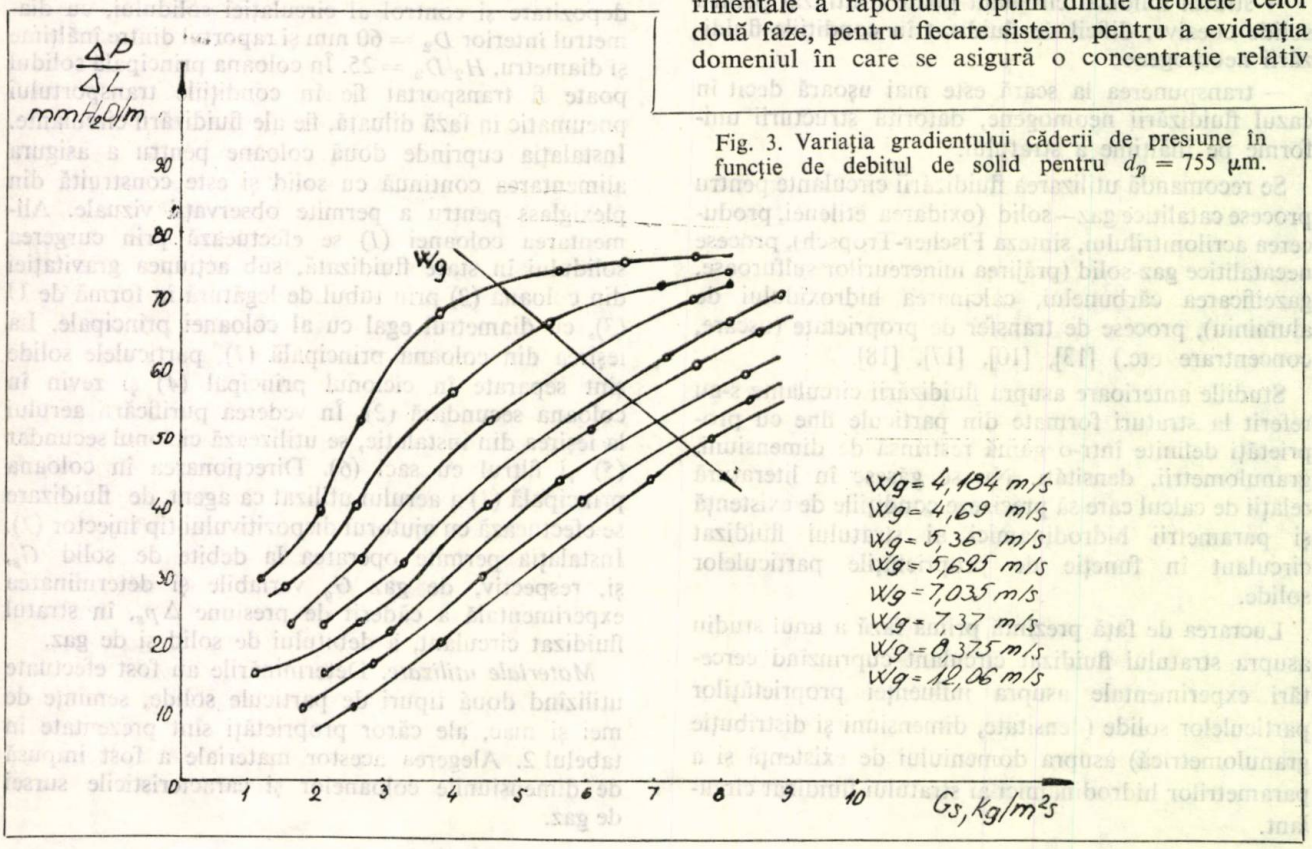


Fig. 3. Variația gradientului căderii de presiune în funcție de debitul de solid pentru $d_p = 755$ μm.

Fig. 4. Variația gradientului căderii de presiune în funcție de debitul de solid pentru $d_p = 1628$ μm. →

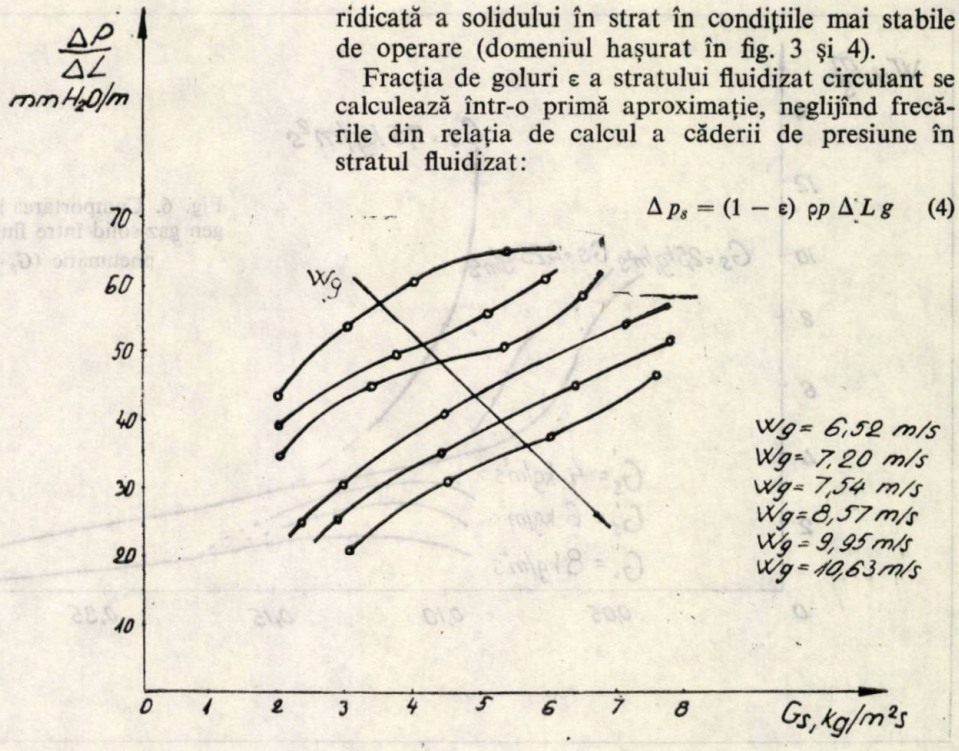
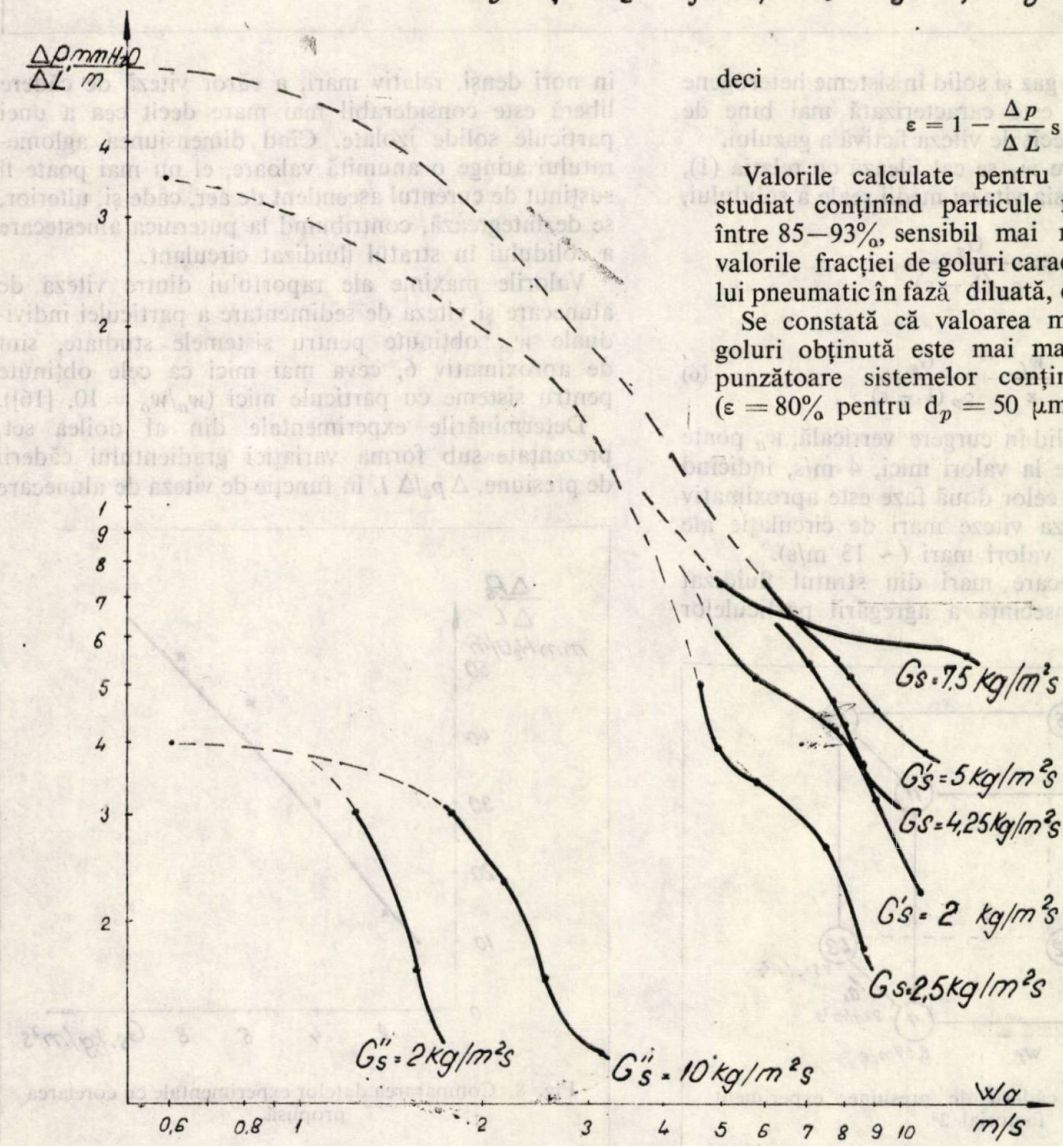


Fig. 5. Variația gradientului căderii de presiune în funcție de viteza de alunecare (G_s — — mac, G_s' — mei, G_s'' — catalizator). ↓



ridicată a solidului în strat în condițiile mai stabile de operare (domeniul haşurat în fig. 3 şi 4).

Fracția de goluri ε a stratului fluidizat circulant se calculează într-o primă aproximație, neglijînd frecările din relația de calcul a căderii de presiune în stratul fluidizat:

$$\Delta p_s = (1 - \varepsilon)\, \rho p\, \Delta L\, g \qquad (4)$$

deci

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta p}{\Delta L} s \frac{1}{\rho_p g} \qquad (5)$$

Valorile calculate pentru ε, pentru sistemul studiat conținînd particule mari, sînt cuprinse între 85—93%, sensibil mai mici comparativ cu valorile fracției de goluri caracteristice transportului pneumatic în fază diluată, care tind spre 100 %.

Se constată că valoarea minimă a fracției de goluri obținută este mai mare decît cea corespunzătoare sistemelor conținînd particule mici (ε = 80% pentru $d_p = 50$ μm, [16]).

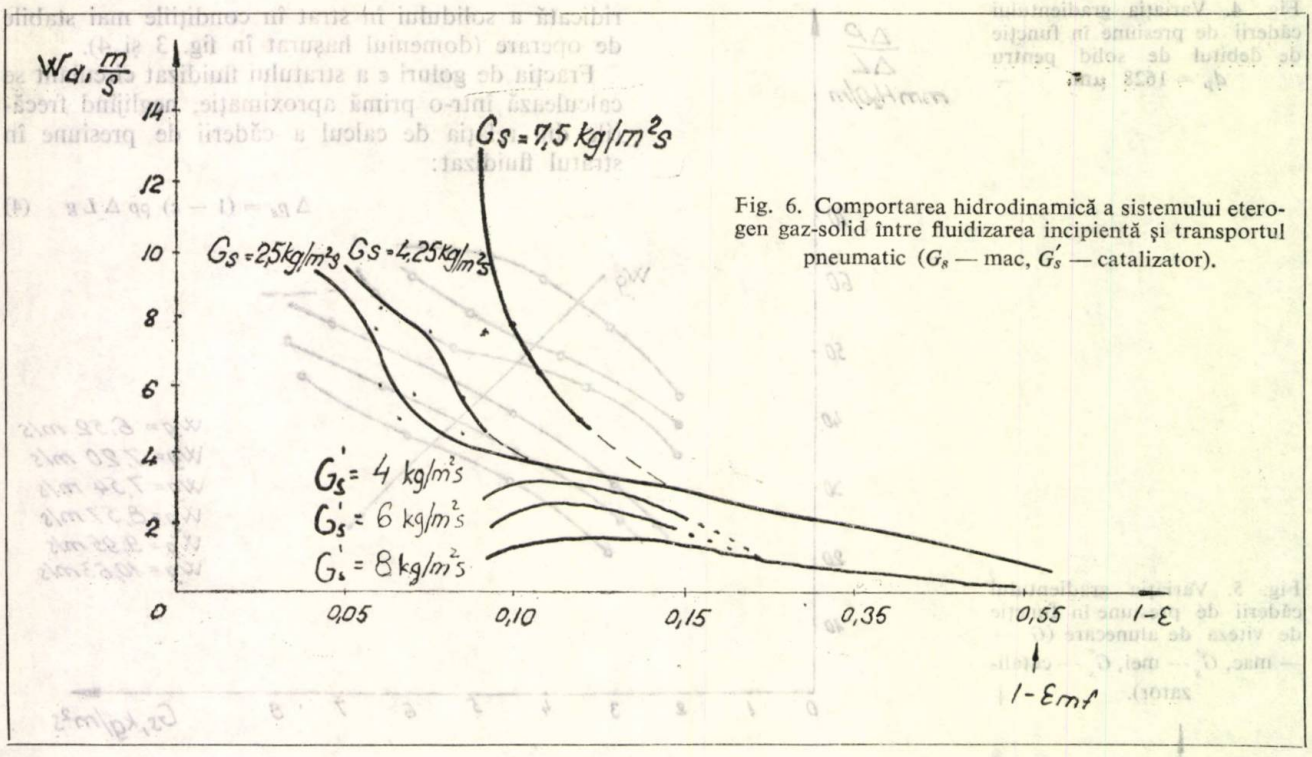


Fig. 6. Comportarea hidrodinamică a sistemului eterogen gaz-solid între fluidizarea incipientă și transportul pneumatic (G_s — mac, G_s' — catalizator).

Interacțiunea între gaz și solid în sisteme heterogene în curgere verticală este caracterizată mai bine de viteza de alunecare decît de viteza fictivă a gazului.

Viteza de alunecare w_a se calculează cu relația (1), care, înlocuind expresia vitezei medii reale a solidului,

$$w_s = \frac{G_s}{\rho_p (1-\varepsilon)}$$

devine:

$$w_a = \frac{w_f}{\varepsilon} - \frac{G_s}{\rho_p (1-\varepsilon)} \quad (6)$$

În sistemele gaz-solid în curgere verticală, w_a poate lua valori variind de la valori mici, 4 m/s, indicînd că raportul vitezelor celor două faze este aproximativ 1, deci se pot realiza viteze mari de circulație ale fazelor în sistem, la valori mari (~ 13 m/s).

Vitezele de alunecare mari din stratul fluidizat circulant sînt o consecință a agregării particulelor în nori denși, relativ mari, a căror viteză de cădere liberă este considerabil mai mare decît cea a unei particule solide izolate. Cînd dimensiunea aglomeratului atinge o anumită valoare, el nu mai poate fi susținut de curentul ascendent de aer, cade și, ulterior, se dezintegrează, contribuind la puternica amestecare a solidului în stratul fluidizat circulant.

Valorile maxime ale raportului dintre viteza de alunecare și viteza de sedimentare a particulei individuale w_o, obținute pentru sistemele studiate, sînt de aproximativ 6, ceva mai mici ca cele obținute pentru sisteme cu particule mici ($w_a/w_o = 10$, [16]).

Determinările experimentale din al doilea set, prezentate sub forma variației gradientului căderii de presiune, $\Delta p_s/\Delta L$ în funcție de viteza de alunecare

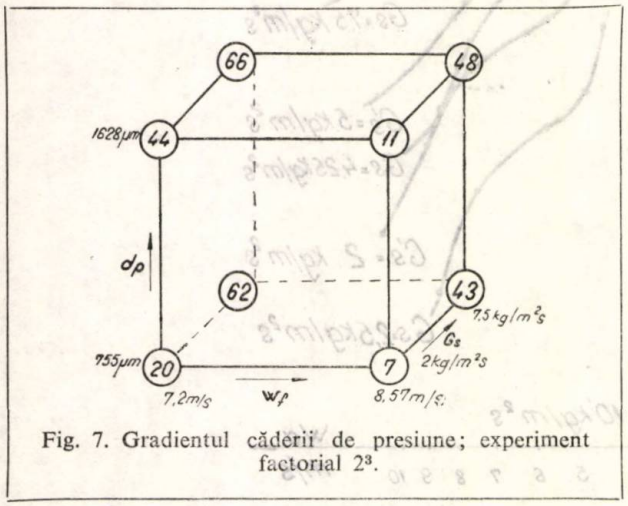


Fig. 7. Gradientul căderii de presiune; experiment factorial 2^3.

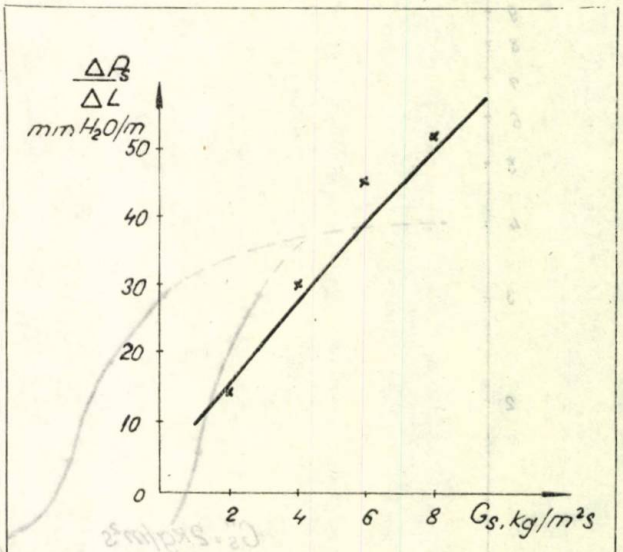


Fig. 8. Compararea datelor experimentale cu corelarea propusă.

(fig. 5) evidenţiază existenţa unui domeniu îngust de viteze în care se situează valoarea critică a vitezei de alunecare $w_{a,cr}$, care separă regimurile de fluidizare. La valori $w_a < w_{a,cr}$, densitatea stratului variază puţin cu debitul de solid, o parte din particule sedimentînd într-o configuraţie densă la baza stratului (fluidizarea neomogenă şi turbulentă). La valori $w_a > w_{a,cr}$ se constată un efect puternic al debitului de solid G_s asupra densităţii stratului, caracteristic fluidizării circulante.

Reprezentînd datele experimentale prezentate în figura 5, pentru a evidenţia variaţia vitezei de alunecare în funcţie de fracţia volumetrică de solid în sistemul eterogen, la diferite debite de solid G_s (fig. 6) se obţine comportarea hidrodinamică a sistemului între fluidizarea incipientă şi transportul pneumatic. Pentru comparaţie, în figura 6 sînt reprezentate şi datele obţinute de Y e r u s h a l m i pentru particule mici ($d_p = 50$ μm, [16]).

Experiment factorial şi analiza statistică a datelor experimentale. Analizînd rezultatele experimentale obţinute, se constată că gradientul căderii de presiune, respectiv, densitatea stratului fluidizat circulant sînt influenţate sensibil de viteza fictivă a gazului w_f, debitul de solid G_s şi diametrul particulei d_p. Pe baza acestor observaţii, în vederea obţinerii unei corelaţii, s-a efectuat un experiment factorial 2^3, prezentat schematic în figura 7, în care sînt încercuite valorile gradientului căderii de presiune.

În urma analizei statistice a datelor experimentale se obţine un model matematic de forma:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 5{,}49 \cdot w_f^{-1{,}26}\, G_s^{0{,}916}\, d_p^{0{,}455} \left(\frac{w_f}{8{,}81}\right)^{2{,}42\, lgG_s - 1{,}426} \qquad (7)$$

a cărui adecvanţă a fost testată cu ajutorul unui test Fischer.

Modelul reflectă scăderea căderii de presiune, respectiv, a densităţii stratului fluidizat circulant, cu mărirea vitezei fictive a gazului, precum şi creşterea cu mărirea debitului de solid G_s, şi a diametrului particulelor d_p. Ultimul factor evidenţiază interacţiunea vitezei fictive a gazului cu debitul de solid, observată şi experimental.

Rezultatele obţinute cu ajutorul modelului prezintă o abatere maximă de 15% faţă de datele experimentale. Variaţia gradientului căderii de presiune în funcţie de debitul de solid G_s, obţinută conform modelului matematic propus şi valorile experimentale pentru $w_f = 8{,}375$ m/s şi $d_p = 755$ m, sînt prezentate în figura 8, observîndu-se o bună concordanţă.

Concluzii

Lucrarea de faţă prezintă regimurile de fluidizare şi curgere în sisteme gaz-solid verticale cu particule mari şi tranziţia între ele. Pentru sistemele studiate, s-au obţinut structuri stabile ale stratului fluidizat circulant la densitate $\rho_s \in (60-80)$ kg/m³.

Vitezele de alunecare au valori de pînă la 6 ori mai mari ca viteza de sedimentare a particulei individuale, mult mai mari decît în cazul stratului fluidizat, favorizînd în unele cazuri fenomenele de transport de proprietate.

În cazul sistemelor studiate, s-au obţinut concentraţii ale particulelor solide mari în stratul fluidizat circulant cuprinse între 5 şi 17%, ceva mai scăzute decît cele obţinute pentru sisteme de particule mici (20%, [16]), dar sensibil mai mari comparativ cu cele caracteristice transportului pneumatic, ceea ce influenţează pozitiv productivitatea utilajelor care funcţionează în regim de fluidizare circulantă.

Lucrarea propune un model matematic pentru calculul căderii de presiune în stratul fluidizat circulant, în funcţie de parametrii hidrodinamici ai procesului şi caracteristicile sistemului eterogen gaz-solid utilizat.

Notaţii

- d_p — diametrul particulei solide, m;
- D_1 — diametrul coloanei de fluidizare circulantă, m;
- D_2 — diametrul coloanei de fluidizare, m;
- G_s — debitul masic specific de solid, kg/m²s;
- Δp_s — căderea de presiune în stratul fluidizat circulant, Pa;
- w_a — viteza de alunecare, m/s;
- w_f — viteza fictivă a gazului, m/s;
- w_0 — viteza de sedimentare a particulei individuale, m/s;
- w_s — viteza medie reală a solidului, m/s;
- ε — fracţia de goluri a stratului fluidizat circulant, m³/m³;
- ρ_p — densitatea solidului, kg/m³;
- ρ_s — densitatea stratului fluidizat circulant, kg/m³.

Bibliografie

1. LEVA, M., TAKASASKI, S. şi WEN C., Génie chim., **75**, 1956, p. 33.
2. FLOAREA, O. şi JINESCU, G., „Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975.
3. YERUSHALMI, Y., TURNER H. D. şi SQUIRES, M. A., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **15**, 1976, p. 1.
4. LANNEAU, K. P., Trans. Inst. Chem. Eng., **38**, 1960, p. 125.
5. YERUSHALMI, J., CANKURT, N. T., GELDART, D. şi LISS, B., lucrare prezentată la a 69-a întîlnire anuală a American Institute of Chemical Engineering, Chicago, Illinois, 29 noiemb. — 2 dec. 1976.
6. KEHOE, P. W. K. şi DAVIDSON, J. F., J. F , Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., **33**, 1971, p. 97.
7. CAROTENUTO, L., CRESCITELLI, S. şi DONSI, G. Ing. Chim. Ital., **10**, 1974, p. 135.
8. POTTER, O. E., şi THIEL, W., „Fluidization Technology", Ed. D. R. Keairns, II, 1976, p. 485.
9. MASSIMILLA, L., AIChE Symp. Ser., **69**, nr. 128, 1973, p. 11.
10. YERUSHALMI, Y., „Fluid Bed Processing of Agglomerating Coals" lucrare prezentată la National Meating of the AIChE, Kansas City, 11—14 Aprilie, 1976.
11. CANADA, G. S., MCLAUGHLIN, M. H. şi STAUB, F. W., „Flow Regimes and Void Fraction Distribution in Gaz Fluidization of Large Particles in Beds Without Tube Banks" lucrare prezentată la AIChE Meeting Chicago, Illinois, 29. noiemb. — 2 dec., 1976.
12. LEWIS, W. K. şi GILLILAND, E. R., Brevet S.U.A., nr. 2498088, 1965.
13. YOUSFI, Y. şi GAU, G., Chem. Engr. Sci., **29**, 1974, p. 1939.
14. YANG, W. C., „A Criterion for Fast Fluidization", Proc. of Pneumo Transport, 3, BHRA Fluid Engineering, aprilie, 1976.
15. WAINWRIGHT, M. S. şi HOFMAN, T. W., Adr. Chem. Ser., 133, 1974, p. 669.
16. YERUSHALMI, J., CANKURT, N. T., GELDART, D. şi LISS, B., Flow Regimes in Vertical Gas-Solid Contant Systems, lucrare prezentată la a 69-a întîlnire anuală a American Institute of Chemical Engineering Chicago, Illinois, 29 noiemb. — 2 dec., 1976.
17. KIANG, K. D., LIU, K. T., NACK, H. şi OXLEY, Y. H., „Fluidization Technology", D. L. Keairns, Ed. Hemishere Publiching Corp., II, 1976, p. 471.
18. REH, L., Chem. Eng. Progr., **67**, nr. 2 1971, p. 58.

Intrat în redacţie: 24. X. 1985

IOAN MINA SAVA

Model matematic pentru alegerea unor utilaje în condiții de imprecizie

C.Z.: 681.5.015:66.02

Este prezentat un model matematic pentru adoptarea unor decizii multicriteriale în condiții de imprecizie, ca o aplicație a mulțimilor fuzzy și cu exemplificare la alegerea unor utilaje pentru industria chimică.

A mathematical model for taking multicriterium decisions under conditions of lack of preciseness is presented as an application of the fuzzy set and it is exemplified by selecting some equipments for the chemical industry.

Предлагается математическая модель для принятия мультикритериальных решений в условиях неточности, как приложение множеств фузи. В качестве примера излагается выбор некоторого оборудования для химической промышленности.

Teoria mulțimilor vagi (fuzzy sets), s-a dezvoltat pe baza ideilor lui L. A. Zadeh [1] din 1965, cu aplicații în teoria deciziilor, teoria automatelor, informatică, cibernetică ș.a. Spre deosebire de teoria probabilităților care se ocupă cu studiul incertitudinii aleatoare, cu caracter obiectiv, mulțimile fuzzy sînt generate de incertitudinea aleatoare subiectivă [2], care operează cu nuanțe sau noțiuni imprecise cuantificate valoric, la descrierea stării unui sistem.

Pentru a explicita conceptul matematic utilizat este necesară definirea mulțimilor fuzzy, astfel:

Fie o mulțime de elemente X, iar $x \in X$ un element din această mulțime. Dacă A este o proprietate a mulțimii X, fiecare element x al ei va avea un anumit grad de apartenență la această proprietate. Dacă $\mu_A(x)$ reprezintă funcția ce exprimă gradul de apartenență și poate fi apreciată prin valori $\mu_A(x) \in [0, 1]$, atunci perechile ordonate de valori $\{x, \mu_A(x)\}$ aflate în corespondență bijectivă, reprezintă o mulțime fuzzy.

Funcțiile care exprimă gradul de apartenență sau funcțiile de apartenență, pot fi definite matematic cu ajutorul unor formule, algoritmi sau expresii funcționale.

1. *Model fuzzy de adoptare a unor decizii în condiții de imprecizie*

Toate acțiunile umane se concretizează prin alegerea unor variante de decizie; acestea sînt judecate după o mulțime de criterii de apreciere sau restricții și reprezintă un set de alternative pentru rezolvarea aceleiași probleme.

Strategia optimă de urmat sau decizia optimă este aceea care îndeplinește cel mai bine criteriile impuse, desemnînd varianta cu gradul de apartenență cel mai adecvat scopului utilitar propus.

Imprecizia apare atunci cînd nu se cunosc precis datele de intrare ale problemei, atunci cînd nu se cunosc consecințele și nu pot fi evaluate exact sub forma unor parametri cantitativi, și atunci cînd într-o problemă de decizie trebuie să se țină seama și de păreri personale sau de experiența practică individuală.

Utilizînd variabile fuzzy alături de variabile precise în probleme de decizie, se creează posibilitatea operării în condiții mixte de decizie, care să țină seama și, de subiectivismul uman.

Fie o mulțime de variante de decizie D_i, $i = 1, 2, \ldots m$ și o mulțime de criterii de apreciere și restricții C_j $j = 1, 2, \ldots n$. Se consideră mulțimea C_j ca fiind formată din elemente independente.

Fie un grup de decizie format din subiecți competenți în problematica supusă aprecierii, S_h, $h = 1, 2, \ldots p$.

Judecînd modul de realizare a fiecărei variante decizionale propuse D_i, prin prisma fiecărui criteriu C_j membrii grupului S_h trebuie să aprecieze aceasta printr-un indicator fuzzy $a_{ijh} \in [0, 1]$.

Se obține cîte o matrice de indicatori proprie fiecărui decident, de tipul:

	C_1	C_2	...	C_n
D_1	a_{11h}	a_{12h}	...	a_{1nh}
D_2	a_{21h}	a_{22h}	...	a_{2nh}
...				
D_m	a_{m1h}	a_{m2h}	...	a_{mnh}

(1)

Ing. IOAN MINA SAVA. Centrul de Cercetări — Rîmnicu-Vîlcea.

Grupul de decizie va aprecia valorile optime ale indicatorului a_{ij}, referitor la îndeplinirea în cele mai bune condiţii a criteriului C_j, sub forma unei valori a_{ij}^0, astfel încît MAX $(a_{ij}^0) = 1$.

Se aplică o transformare de variabile matricei (1) de tipul:

$$x_{ij} = \frac{|a_{ij} - a_{ij}^0|}{a_{ij}^0} \tag{2}$$

Gradul de apartenenţă la cea mai bună opţiune sau gradul de apartenenţă la varianta decizională optimă este recomandat [3, 4] să fie o funcţie exponenţială, de tipul:

$$\mu_{ijh} = \mu(x_{ij})_h = \text{EXP}\,(-k_j \cdot |\, x_{ij}\,|) \tag{3}$$

unde k_j este coeficientul de importanţă al fiecărui criteriu C_j stabilit de comun acord de către grupul de decizie în intervalul recomandat de literatura de specialitate, $2 \leqslant k_j \leqslant 5$.

După aplicarea transformării de variabile (2) matricei (1) se obţine o nouă matrice, care după aplicarea relaţiei (3) va da matricea gradelor de apartenenţă:

$$\begin{matrix} \mu_{11h}\ \mu_{12h} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{1nh} \\ \mu_{21h}\ \mu_{22h} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{2nh} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_{m1h}\ h m_{2h} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{mnh} \end{matrix} \tag{4}$$

Pentru a sintetiza părerea fiecărui subiect S_h se compun liniile matricei (4), corespunzător fiecărei variante de decizie D_i cu un operator de tip sumă ponderată:

$$\mu_{ih} = \sum_{j=1}^{n} (g_j\, \mu_{ijh}) \tag{5}$$

unde g_j reprezintă ponderile atribuite de decidenţi fiecărui criteriu C_j în totalul aprecierii, astfel ca $g_j \in [0,1]$ şi $\sum_j (g_j) = 1$.

se va obţine astfel o matrice singulară pentru fiecare subiect de forma:

$$\mu_{1h}\ \mu_{2h} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{mh} \tag{6}$$

Părerea grupului de decizie va fi sintetizată şi inclusă într-o matrice formată din reunirea matricelor singulare proprii fiecărui subiect, astfel:

$$\begin{matrix} \mu_{11}\,\mu_{21} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{m1} \\ \mu_{12}\,\mu_{22} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{m2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_{1p}\,\mu_{2p} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_{mp} \end{matrix} \tag{7}$$

Pentru alegerea variantei cele mai bune de decizie se vor folosi criterii de optim specifice teoriei deciziilor, criteriul pesimist al lui Wald, criteriul mediei al lui Laplace, criteriul regretelor al lui Savage sau criteriul optimist al lui Hurvicz. Aplicarea acestor criterii duce de regulă la valori similare, care indică aceeaşi variantă de decizie, pentru simplitate se va utiliza în continuare criteriul mediei al lui Laplace:

$$D_i^x = \frac{\sum_{h=1}^{p} (\mu_{ih})}{p} \tag{8}$$

După aplicarea acestui criteriu liniilor matricei (7) şi ordonarea valorilor D_i^x sub forma unui şir crescător, se elimină valorile maxime şi minime şi se alege valoarea medie, care se consideră corespunzătoare variantei decizionale de urmat.

2. *Aplicarea modelului matematic fuzzy la alegerea unor utilaje pentru industria chimică*

Utilajele şi aparatele folosite în instalaţiile tehnologice din industria chimică pot fi dimensionate, modelate matematic, simulată funcţionarea lor pe calculator sau experimentate la diferite scări dimensionale în instalaţii pilot. În nici unul dintre aceste cazuri nu se pot cunoaşte precis implicaţiile tehnico-economice, ecologice şi de hazard la utilizarea unui utilaj propus, mai ales că aceste implicaţii trebuie să fie optimizate în raport cu scopul utilitar propus. [5].

Este mult mai avantajos ca înaintea angajării unor cheltuieli materiale pentru achiziţionarea unor utilaje sau în perioada elaborării documentaţiei de proiectare, să fie aplicat în cadrul avizărilor de oportunitate, un algoritm de decizie multicriterială în condiţii de imprecizie, pentru a alege o variantă cu efecte economice benifice.

Pentru a exemplifica modul de apariţie al impreciziei în acest tip de probleme, se vor enumera aleator şi neexhaustiv un set de criterii care condiţionează alegerea unor utilaje:

— Proprietăţile mediului de lucru şi dacă valorile luate în calcul îl caracterizează într-adevăr?

— Formulele de calcul au acoperire experimentală şi coeficienţi de siguranţă economici?

— Tipul de utilaje ales este cel mai adecvat mediului de lucru sau apar complicaţii?

— Materialele de construcţie se pot asigura din ţară, sînt uzine furnizoare capabile să execute utilajul?

— Ce efect au utilajele propuse asupra indicatorilor tehnico-economici ai instalaţiei tehnologice?

— Ce experienţă există în exploatarea şi întreţinerea utilajului propus?

Modelul matematic prezentat anterior nu impune restricţii asupra numărului de criterii şi variante decizionale luate în calcul, de asemenea alături de criterii cuantificate fuzzy se pot utiliza criterii cuantifi-

cate stocastic cu condiţia normalizării valorilor în intervalul: [0, 1]. Rezolvarea manuală a modelului în cazul unui grup de decizie format din mai mulţi subiecţi pentru o problemă multicriterială şi o mulţime de variante decizionale, este dificilă şi trebuie să se facă apel la programarea pe calculator.

3. *Aplicaţie numerică*

Se dă un grup de decizie format din 3 subiecţi, care trebuie să aleagă tipul optim de pompă pentru un amestec rezidual de produse clorurate. Se cunosc datele de bilanţ, proprietăţile mediului şi caracteristicile de pompare [6] ($Q_{max} = 15$ m³/h, H = 8 m, NPSH = 3 m, $d = 1950$ kg/m³ etc.).

Sînt posibile următoarele variante de decizie:

D_1 — pompă centrifugă;

D_2 — pompă cu roţi dinţate;

D_3 — pompă dozatoare cu piston.

Restricţiile vor proveni din datele problemei şi de comun acord cei trei subiecţi le-au inclus într-un criteriu de apreciere comun. Sînt alte criterii care condiţionează independent decizia şi trebuie să se ţină seama de ele, astfel pentru simplificarea calculului au fost alese următoarele:

C_1 — gradul la care fiecare tip de pompă poate realiza caracteristicile funcţionale cerute.

C_2 — experienţa în exploatare şi frecvenţa defecţiunilor mecanice.

C_3 — posibilitatea de procurare imediată a pompei respective.

Fiecare subiect va aprecia cu cîte un indicator fuzzy modul în care fiecare tip de pompă luat în discuţie îndeplineşte fiecare criteriu, se obţin trei matrice de tipul (1):

$$(1)\quad \begin{matrix} 0{,}9 & 0{,}7 & 0{,}9 \\ 0{,}8 & 0{,}7 & 0{,}8 \\ 0{,}5 & 0{,}5 & 0{,}6 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}8 & 0{,}6 & 0{,}9 \\ 0{,}7 & 0{,}6 & 0{,}9 \\ 1{,}0 & 0{,}7 & 0{,}9 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}7 & 0{,}4 & 0{,}7 \\ 0{,}4 & 0{,}6 & 0{,}8 \\ 0{,}8 & 0{,}5 & 0{,}4 \end{matrix}$$

De comun acord se stabilesc următoarele:

$a_{ij}^0 = 1$ indicatorul optim de îndeplinire al fiecărui criteriu C_j.

$k_1 = 4{,}5$ $k_2 = 3{,}0$ $k_3 = 2{,}5$ coeficienţii de importanţă ai criteriilor C_j.

$g_1 = 0{,}5$ $g_2 = 0{,}36$ $g_3 = 0{,}14$ ponderile criteriilor în totalul aprecierii.

Prin aplicarea relaţiilor (2—8) se obţin în ordine următoarele valori:

$$(2)\quad \begin{matrix} 0{,}1 & 0{,}1 & 0{,}3 \\ 0{,}2 & 0{,}3 & 0{,}2 \\ 0{,}5 & 0{,}5 & 0{,}4 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}2 & 0{,}4 & 0{,}1 \\ 0{,}3 & 0{,}4 & 0{,}1 \\ 0{,}0 & 0{,}3 & 0{,}9 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}3 & 0{,}6 & 0{,}3 \\ 0{,}6 & 0{,}4 & 0{,}2 \\ 0{,}8 & 0{,}5 & 0{,}6 \end{matrix}$$

$$(4)\quad \begin{matrix} 0{,}63 & 0{,}40 & 0{,}77 \\ 0{,}40 & 0{,}40 & 0{,}60 \\ 0{,}10 & 0{,}22 & 0{,}36 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}40 & 0{,}30 & 0{,}77 \\ 0{,}25 & 0{,}30 & 0{,}77 \\ 1{,}00 & 0{,}40 & 0{,}10 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}25 & 0{,}40 & 0{,}47 \\ 0{,}06 & 0{,}30 & 0{,}60 \\ 0{,}02 & 0{,}16 & 0{,}22 \end{matrix}$$

$$(6)\quad \begin{matrix} 0{,}56 & 0{,}43 & 0{,}18 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}42 & 0{,}34 & 0{,}66 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0{,}33 & 0{,}22 & 0{,}09 \end{matrix}$$

$$(7)\quad \begin{matrix} 0{,}56 & 0{,}43 & 0{,}18 \\ 0{,}42 & 0{,}34 & 0{,}66 \\ 0{,}33 & 0{,}22 & 0{,}09 \end{matrix}$$

$$(8)\quad D_1^x = 0{,}43 \qquad D_2^x = 0{,}33 \qquad D_3^x = 0{,}31$$

Valorile pentru variantele de decizie obţinute după aplicarea criteriului Laplace, indică drept rezultat al părerii celor trei subiecţi, decizia D_2, adică: să aleagă o pompă cu roţi dinţate.

Concluzii

În etapa actuală de dezvoltare a ştiinţei şi tehnologiei, ingineria chimică este o profesie multidisciplinară specialiştii care lucrează în acest domeniu trebuind să fie capabili să soluţioneze problemele tehnice cu implicaţiile lor economice, sociale, ecologice şi morale.

Pe parcursul activităţii este necesară adoptarea unor decizii corecte şi eficiente într-un timp cît mai scurt bazate uneori pe informaţii şi date imprecise.

Modelul matematic propus pentru decizii în condiţii de imprecizie, poate avea o serie de utilizări cu condiţia respectării estenţei definitorii a mulţimilor fuzzy.

Prezentarea acestui tip de model matematic are drept scop semnalarea unui domeniu de studiu cu posibilităţi multiple de utilizare şi aplicare.

Îmbinarea incertitudinii aleatoare cu imprecizia oferă posibilitatea rezolvării unor probleme de decizie multicriterială, care vin în sprijinul specialiştilor atunci cînd trebuie să exprime o opţiune cu implicaţii directe pe plan economic sau social.

Bibliografie

1. NEGOIŢĂ. C. V., RALESCU D. A. Mulţimi vagi şi aplicaţiile lor. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974, p. 7—11
2. SUGENE, M., Theory of fuzzy integrals and his aplications. Rep. Teza doctorat, Institutul Tehnologic Tokyo. 1974, p. 1—3.
3. DOBRESCU, F., STOICA, M., Procedee matematice moderne ce pot fi folosite în luarea deciziilor privind investiţiile, Rev. Construcţii, 1976, nr. 4. p. 146.
4. SAVA, I. M., ANDREICA, M., SAVA, G., Aplicaţii ale modelelor fuzzy în activitatea de pilotare, Comunicare la a VIII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, noiemb. 1982.
5. TEODORU, A., BADEA, L., IVĂNUŞ, G., Proiectarea tehnologică pe baza informaţiilor aproximative, Rev. Chim., (Bucureşti) 30, nr. 12, 1979, p. 1235.
6. CODY, D. J. VANDELL, C. A, SPRATT, D. Selecting positive displacement pumps. Chem. Eng. V. 92, nr. 15, iul. 1985, p. 72.

Intrat în redacţie: 26. X. 1985

SANDA BUDRUGEAC
ELENA PURICEL
NICOLAE PALIBRODA

Determinarea gaz-cromatografică pe coloană capilară a compușilor de tip alchilbenzen prezenți în compoziția unor fracțiuni ușoare provenite de la cocserii

C.Z.: 543. 544: 547. 53: 668. 741

Se prezintă o nouă metodă de analiză gaz- cromatografică pe coloană capilară a compușilor de tip alchilbenzen ce intră în compoziția unor fracțiuni ușoare obținute la distilarea gudronului și în gazul de cocserie. Prin această metodă, pot fi determinați calitativ și cantitativ 13 astfel de compuși, limitele de detecție fiind de 5—10 ng/μl.

A new method of gas-chromatographic analysis on capilary column is presented for alkylbenzene type compounds from the composition of some light cuts obtained at coke tar distillation and from the coking gas. By this method, 13 such compounds can be qualitatively and quantitatively determined, the detection limits being of 5—10 ng/μl.

Представляется новый метод газхроматографического анализа на капиллярной колонне соединений алкил-бензольного типа, которые входят в состав головных фракций полученные от перегонки гудрона, а также в состав коксового газа. Через этого метода определяются в качественном и количественном отношении 13 соединения такого рода, пределы детектирования находятся между 5—10 нг/μл

Derivații alchil ai benzenului cunoscuți și sub denumirea de „Alchilbenzeni" sînt compuși ce intră în componența unor amestecuri complexe prezente în petrol, în fracțiunea de ulei ușor obținută la distilarea gudronului și în gazul de cocserie.

Stabilirea compoziției chimice a acestor amestecuri derivă dintr-o necesitate economică, amestecurile respective reprezentînd o sursă sigură care se poate valorifica în scopul obținerii unei game foarte largi de produse.

Pentru determinarea alchilbenzenilor din astfel de amestecuri metodele analitice cele mai des utilizate sînt cele cromatografice (de exemplu: cromatografia de gaze, cromatografia de lichide de înaltă performanță etc.).

În general, separarea cromatografică a compușilor este strîns legată de structura și proprietățile acestora. Structura și proprietățile chimice ale alchilbenzenilor au fost studiate în detaliu [1—4], iar corelația care există între acestea și o serie de mărimi cromatografice caracteristice este discutată în multe lucrări: legătura între structura alchilbenzenilor și indici de reținere [5—9], factorii structurali care produc variația indicilor Kovats [10], determinarea structurii alchilbenzenilor pe baza variației energiei libere [11] etc.

Comportarea alchilbenzenilor în procesul de separare prin cromatografie de lichide a fost studiată pe adsorbenți [12—19] și pe faze inverse [20]. De asemenea, un studiu de comportament al acestor compuși în separarea prin cromatografie de gel permeație este prezentat în [21].

Separarea gaz-cromatografică (GC) a alchilbenzenilor a fost studiată utilizînd fie coloane cu umplutură [22—38], fie coloane capilare [39, 40].

Subiectul acestei lucrări îl constituie stabilirea unei metode de analiză GC pentru determinarea alchilbenzenilor din fracțiunile ușoare provenite de la cocserii. În acest scop, s-a folosit o coloană capilară din sticlă, acoperită cu o fază staționară semipolară de tip polipropilen glicol (UCON HB).

Partea experimentală

Aparatura

S-a utilizat un gaz-cromatograf Carlo Erba 2400, un programator de temperatură Carlo Erba model 220, un înregistrator Speedomax XL 681 și un detector cu ionizare în flacără (FID). Coloana cromatografică utilizată a fost capilară din sticlă.

Reactivi

Reactivii utilizați au avut puritate analitică și au fost de proveniență Merck sau indigeni.

Condiții de lucru

Separarea gaz-cromatografică a alchilbenzenilor dintr-un amestec sintetic, precum și analiza fracțiunilor ușoare provenite de la cocserii au fost realizate în condițiile de lucru prezentate în tabelul 1.

Chim. SANDA BUDRUGEAC, Centrul de Medicină Sportivă — București.
Ing. ELENA PURICEL, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.
Dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca.

Tabelul 1

CONDIȚII DE LUCRU FOLOSITE PENTRU DETERMINAREA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A ALCHILBENZENILOR PREZENȚI ÎN FRACȚIUNILE UȘOARE PROVENITE DE LA COCSERII

Coloană cromatografică *L*, m; ⌀, mm; *FS*	Temperatura coloanei, °C	Temperatura injector,°C detector	Gaz purtător *D*, *R*,
34; 0,3; UCON HB	inițial 40 izoterm 12 min programat 5°/min pînă la 170	250, 250	H_2;2,07;20

Obs.
L este lungimea coloanei capilare;
⌀ — diametrul coloanei;
FS — faza staționară;
D — debitul gazului purtător prin coloana capilară, ml/min;
R — raportul de divizare a probei în injector.

Formulele de structură și unii parametri fizici (masă moleculară — MM, temperatură de fierbere, în °C — T_f) ai compușilor din care au fost alcătuite amestecurile sintetice sînt redați în tabelul 2, în ordinea lor de eluție în condițiile de lucru menționate în tabelul 1.

Modul de lucru

Pentru analiza gaz-cromatografică a compușilor de tip alchilbenzen exemplificați în tabelul 2 prezenți în fracțiunile ușoare, s-a lucrat în două etape:

a. fracționarea probelor (probele au fost dizolvate în *n*-hexan) pe clase de compuși acizi, bazici, și neutri, conform modului de lucru descris într-o

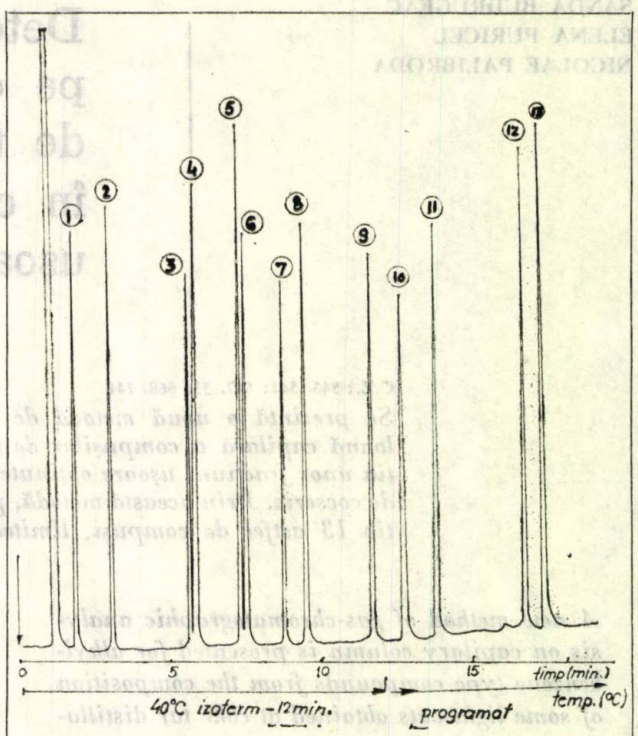


Fig. 1. Cromatograma obținută prin analiza gaz-cromatografică a unui amestec sintetic de alchilbenzeni în condițiile de lucru din tabelul 1:
1 — benzen; *2* — Me. benzen; *3* — 1.4. di. Me. benzen; *4* — 1.3. di. Me. benzen; *5* — 1,2,di. Me. benzen; *6* — izo. Pr. benzen; *7* — *n*-undecan (SI); *8* — *n*-Pr benzen; *9* — 1.3.5. tri. Me. benzen; *10* — sec. Bu. benzen; *11*—1.3.4. tri. Me. benzen; *12* — *n*-Bu.benzen; 13 — di.Et.benzen.

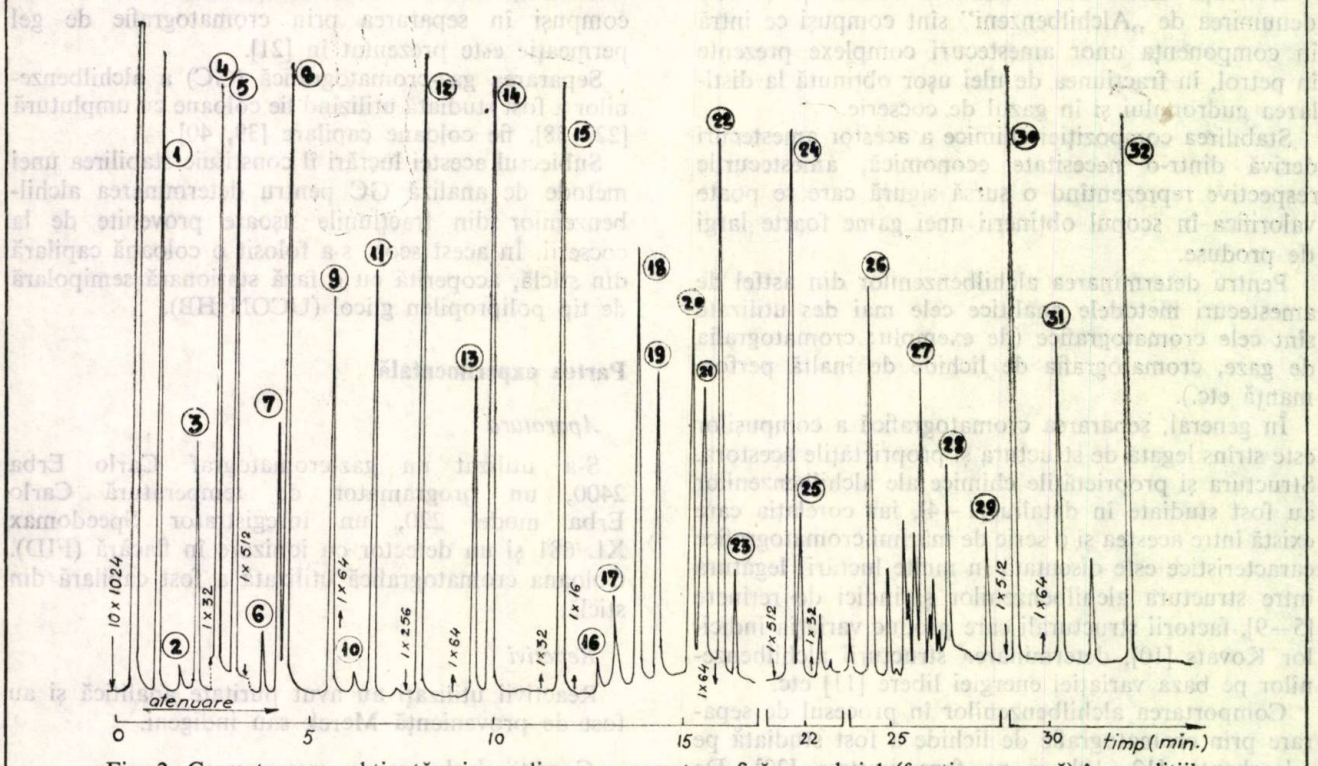
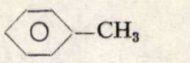
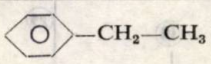
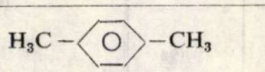
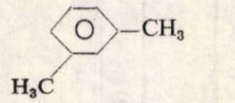
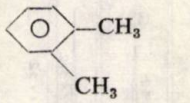
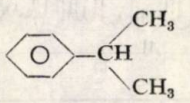
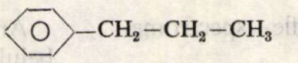
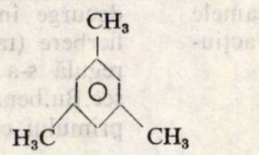
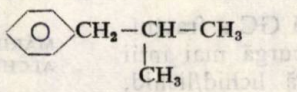
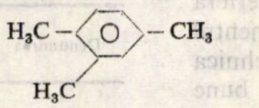
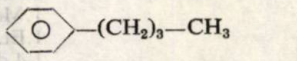
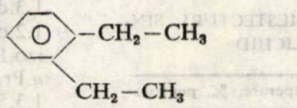


Fig. 2. Cromatograma obținută prin analiza gaz-cromatografică a probei 1 (fracțiune ușoară) în condițiile de lucru din tabelul 1:
1 — benzen; *2* — tiofen; *3* — Me.benzen; *4* — 2.Me.tiofen; *5* — 3.Me.tiofen; *6* — Et. benzen; *7* — 1.4.di.Me.benzen; *8* — 1,3.di.Me-benzen; *9* — 1.2.di.Me.benzen; *10* — neidentificat; *11* — *n*-undecan(SI); *12* — vinil benzen; *13* — 1.3.5.tri.Me.benzen; *14* — di.ciclo — pentadienă; *15* — 1.3.4.tri.Me.benzen; *16, 17* — neidentificați; *18* — Me.vinil benzen; *19* — neidentificat; *20* — *n*.Bu.benzen; 21 — neidentificat; *22* — di.Et.benzen; *23* — indan; *24* — inden; *25* —benzo(b)furan; *26* — benzonitril; *27, 28, 29* — neidentificați; *30* — naftalină; *31* — 2.3.benztiofen; *32* — Me.naftalină.

Tabelul 2

ALCHILBENZENII ANALIZAȚI GAZ-CROMATOGRAFIC ÎN CONDIȚIILE DIN TABELUL 1, ÎN ORDINEA ELUȚIEI DIN COLOANA CROMATOGRAFICĂ

Denumirea compusului	Formula structurală	MM	T_f °C
Benzen		78,11	80,2
1.Me. benzen		92,13	110,8
1.Et.benzen		106,16	136,06
1.4.di.Me.benzen		106,16	138,35
1.3.di.Me.benzen		106,16	139,08
1.2.di.Me.benzen		106,16	144,18
izo Pr. benzen		120,2	152,4
n.Pr.benzen		120	159
1.3.5.tri.Me.benzen		120,19	164,7
sec.Bu.benzen		134,21	173,5
1.3.4.tri.Me.benzen		120,19	168,5
n.Bu.benzen		134,21	183,1
1.2.di.Et.benzen		134,21	184,4

lucrare anterioară [41], reținînd fracțiunea neutră; randamentul de recuperare a compușilor din fracțiunea neutră ce face obiectul prezentului studiu, aplicînd tehnica de fracționare descrisă [41], este menționat în tabelul 3.

b. analiza GC calitativă și cantitativă a fracțiunii neutre în condițiile din tabelul 1.

Pentru stabilirea ordinii de eluție, calcularea datelor de reținere (T_R relativ la *n*-C_{11} — analiza calitativă, fig. 1, tabelul 4), precum și pentru calcularea factorilor de răspuns al detectorului pentru fiecare compus în parte relativ la standardul intern SI (*n*-C_{11} — analiza cantitativă, tabelul 5), compușii menționați în tabelul 2 au fost determinați GC (în condițiile de lucru din tabelul 1) pe un domeniu de concentrație cuprins între 200—600 ng/μl, cu cantitate constantă de SI de 398 ng/μl. Cantitatea injectată în gaz-cromatograf a fost de 1 μl.

Pentru confirmarea rezultatelor analizei calitative (identificarea compușilor) în probe (fracțiuni ușoare)

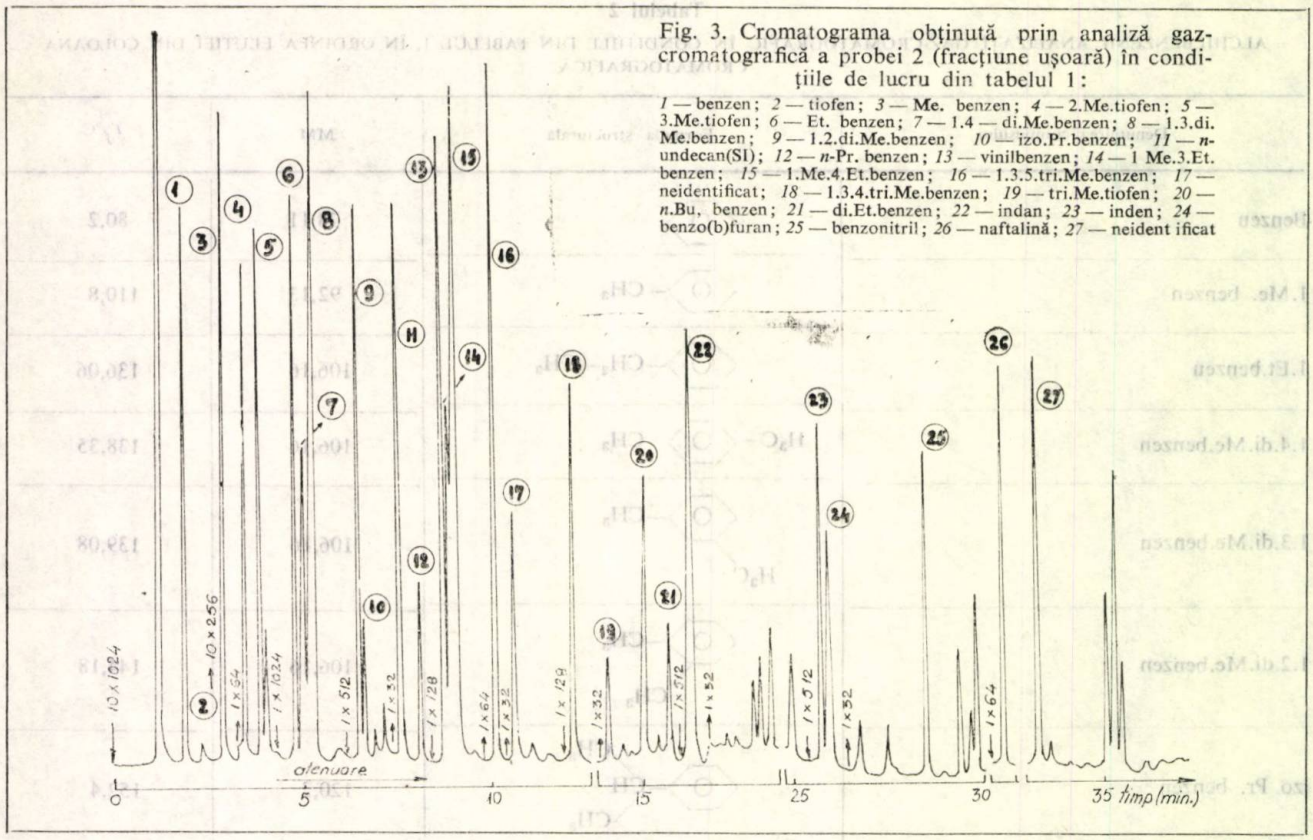


Fig. 3. Cromatograma obținută prin analiză gaz-cromatografică a probei 2 (fracțiune ușoară) în condițiile de lucru din tabelul 1:

1 — benzen; *2* — tiofen; *3* — Me. benzen; *4* — 2.Me.tiofen; *5* — 3.Me.tiofen; *6* — Et. benzen; *7* — 1.4 — di.Me.benzen; *8* — 1.3.di. Me.benzen; *9* — 1.2.di.Me.benzen; *10* — izo.Pr.benzen; *11* — *n*-undecan(SI); *12* — *n*-Pr. benzen; *13* — vinilbenzen; *14* — 1 Me.3.Et. benzen; *15* — 1.Me.4.Et.benzen; *16* — 1.3.5.tri.Me.benzen; *17* — neidentificat; *18* — 1.3.4.tri.Me.benzen; *19* — tri.Me.tiofen; *20* — *n*.Bu. benzen; *21* — di.Et.benzen; *22* — indan; *23* — inden; *24* — benzo(b)furan; *25* — benzonitril; *26* — naftalină; *27* — neident ificat

s-a apelat la cuplajul gaz-cromatografie—spectrometrie de masă (GC—SM).

În figurile 2 și 3 sînt prezentate cromatogramele extractelor neutre, obținute prin prelucrarea fracțiunilor ușoare [41].

Rezultate și discuții

Pentru stabilirea modului de analiză GC a fracțiunilor ușoare a fost necesar să se recurgă mai întîi la o fracționare prin extracție selectivă lichid/lichid, eliminînd compușii acizi și bazici ce ar putea interfera [41]. În acest sens, experiențele privind randamentul de recuperare a fiecărui compus, aplicînd tehnica de lucru descrisă [41], au condus la rezultate bune (tabelul 3).

Tabelul 3

RECUPERAREA ALCHILBENZENILOR DIN AMESTECTURI SINTETICE PRIN EXTRACȚIE LICHID/LICHID

Denumirea compusului	Randament de recuperare, %, pentru:	
	150 ng/µl,	600 ng/µl
Benzen	96,04	87
1.Me.benzen	100	99,5
1.4.di.Me.benzen	100	99,1
1.3.di.Me.benzen	100	91,5
1.2.di.Me.benzen	100	99,4
izo.Pr.benzen	—	94,5
n.Pr.benzen	95,7	99,8
1.3.5.tri.Me.benzen	100	97,2
sec.Bu.benzen	100	98,3
n.Bu.benzen	96,3	100
1.2.di.Et.benzen	99,8	100

Analiza calitativă în condițiile GC aplicate (tabelul 1) conduce la concluzia că eluția compușilor decurge în ordinea crescătoare a punctelor lor de fierbere (tabelul 2, fig. 1). O excepție de la această regulă s-a constatat în cazul 1,3,4-tri.Me.benzen și sec.Bu.benzen (acesta din urmă eluează înaintea primului compus, fig. 1, tabelul 4).

Tabelul 4

MĂRIMI CROMATOGRAFICE CALITATIVE CARACTERISTICE ALCHILBENZENILOR DETERMINAȚI ÎN CONDIȚIILE DE LUCRU DIN TABELUL 1

Denumirea compusului	Temperatură de eluție, °C	Timp de reținere relativ la nC_{11}
Benzen	40	0,20
1.Me.benzen	40	0,34
1.Et.benzen	40	0,60
1.4.di.Me.benzen	40	0,64
1.3.di.Me.benzen	40	0,66
1.2.di.Me.benzen	40	0,83
izo.Pr.benzen	40,08	0,87
n.Pr.benzen	40	1,08
1.3.5.tri.Me.benzen	40	1,33
sec.Bu.benzen	43	1,45
1.3.4.tri.Me.benzen	48	1,58
n.Bu.benzen	63	1,92
1,2.di.Et.benzen	66,5	1,99

Obs.: Timpul de reținere a *n*-undecanului (n-C_{11}) este de 522 s.

Identificarea compușilor din probele analizate s-a făcut folosind etaloane și cuplajul GC—SM. Tot prin cuplaj GC—SM, în cele două fracțiuni ușoare au fost identificați compuși heterociclici cu sulf de tip tiofen și derivați (fig. 2, 3) sulfură de carbon, Me.Et.benzen și tri.Me.benzen (fig. 3).

Tabelul 5

MĂRIMI CROMATOGRAFICE CANTITATIVE CARACTERISTICE ALCHILBENZENILOR DETERMINAŢI GAZ-CROMATOGRAFIC

Denumirea compusului	Factorul mediu de răspuns	Deviaţia standard relativă, %, pentru:	
		186 ng/μl	600 ng/μl
Benzen	0,95	4,2	2,25
Me.benzen	1,01	5,4	5,02
1.4.di.Me.benzen	1,03	3,42	2,04
1.3.di.Me.benzen	1,03	2,58	3,44
1.2.di.Me.benzen	1,05	1,51	4,3
izo.Pr.benzen	0,96	—	3,37
n.Pr.benzen	0,97	2,08	3,16
1.3.5.tri.Me.benzen	0,93	1,82	2,56
sec.Bu.benzen	0,95	3,38	3,56
n.Bu.benzen	0,89	1,02	5,56
1.2.di.Et.benzen	1,03	5,8	1,45

În cele două fracţiuni uşoare în afara compuşilor de tip alchilbenzen şi a celor enumeraţi au fost identificate şi alte hidrocarburi, ca: indan, inden; naftalina, stiren, şi compuşi ca: benzonitril, benzo(b)furan.

Concluzii

S-a stabilit o metodă GC pentru determinarea calitativă şi cantitativă a 13 compuşi de tip alchilbenzen prezenţi în fracţiunile uşoare de la cocserii; prin cuplaj GC—SM s-au identificat alţi izomeri şi omologi superiori ai acestor compuşi.

Rezultatele obţinute permit evaluarea cantitativă a compuşilor menţionaţi pînă la o limită de detecţie de 5—10 ng/μl.

Bibliografie

1. KRUPCCIK, J., LISKA, O. şi SOJAK, L., J. Chromatog., **51**, 1970, p. 119.
2. RYBA, M., J. Chromatog., **123**, 1976, p. 327.
3. SOJAK, L., JANAK, J. şi RIJKS, J. A., J. Chromatog., **135**, 1977, p. 71.
4. SOJAK, L., JANAK, J. şi RIJKS, J. A., J. Chromatog., **138**, 1977, p. 119.
5. DOERING, C. E., ESTEL, D. şi FISCHER, R., J. Prakt., Chem., **316**(a), 1974, p. 1.
6. KUCHHAL, R. K., KUMAR, P., GLIPTA, P. L. şi MALLICK, K. L., Chromatographia, **9**, 1976, p. 540.
7. SOJAK, L., JANAK, J. şi RIJKS, J. A., J. Chromatog., **142**, 1977, p. 177.
8. BONCHEV, D., MEKENJAN, O. V., PROTIC, G. şi TRINAJSTIC, N., J. Chromatog., **176**, 1979, nr. 2, p. 149.
9. MAKAR, J., NABIVACH, V., BURYAN, P. şi SINDLER, S., J. Chromatog., **234**, 1982, p. 285.
10. SVOD, V. şi DEUR-SIFTAR, D., J. Chromatog., **91**, 1974, p. 677.
11. DIMOV, N., PETKOVA, T. şi SHOPOV, D., J. Chromatog., **91**, 1974, p. 691.
12. SNYDER, L. R., J. Chromatog., **61**, 1961, p. 22.
13. POPE, M., MOSTECKY, J. DOLANSKY, V. şi KURAS, M., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 518.
14. POPE, M., DOLANSKY, V. şi MOSTECKY, J., J. Chromatog., **91**, 1974, p. 649.
15. SUATONI, J. C., GARBER, H. R. şi DAVIES, B. E., J. Chromatog. Sci., **13**, 1975, p. 36.
16. POPE, M., DOLANSKY, V. şi MOSTECKY, J., J. Chromatog., **117**, 1976, p. 117.
17. AGEEV, A. N., KISELEV, A. V. şi YASHIN, Y. I., Dokl., Akad., Nauk, S.S.S.R., **249**, 1979, p. 377.
18. KURAS, M., KRIZ, J., TRISKA, J. şi VODICKA, L., J. Chromatog., **191**, 1980, p. 319.
19. KRIZ, J., VODICKA, L., PUNCOCHAROVA, J. şi KURAS, M., J. Chromatog. **219**, 1981, p. 53.
20. SMITH, R. M., J. Chromatog., **209**, 1981, nr. 1, p. 1.
21. POPE, M., COUPER, J. şi POKORNY, S., J. Chromatog., **104**, 1975, p. 135.
22. CLEMONS, C. A., LEACH, P. W. şi ALTSHULLER, A. R., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1546.
23. NAGIEV, T. M., ISKENDEROV, R. A., DEZHIDOV, N. D. şi NAGIEVA, Z. M., Azerb. Neft. Khoz., **12**, 1970, p. 41.
24. BELYAKOVA, L. D., KISELEV, A. V. şi SOLOYAN, G. A., Chromatographia **3**, 1970, p. 254.
25. PANOVA, V. A., NIKOLAEVA, Z. V. şi LURE, YU. YO., Ochistka Proizvod. Stochnyku Vod. **5**, 1973, p. 158.
26. SOJAK, L., JANAK, J. şi RIJKS, J. A., J. Chromatog., **138**, 1977, p. 119.
27. NABIVACH, V. M., BURYAN, P. şi MATSAK, I., Vopor. Khim. Khim. Tekhnol., **53**, 1978, p. 64.
28. Di CORCIA, A., LIBERTI, A. şi SAMPERI, R., J. Chromatog., **122**, 1976, p. 459.
29. MORTIMER, J. V. şi GENT, P. L., Nature (London), **197**, 1963, p. 789.
30. MATOUSEC, F., Z. Anal. Chem., **236**, 1968, p. 201.
31. DURBECK, H. W., Z. Anal. Chem., **251**, 1970, p. 108.
32. OTTENSTEIN, D. M., BARTLEY, D. A. şi SUPINA, W. R., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 2225.
33. VERMON, J. F. şi KHALOO, A. N., J. Chromatog., **157**, 1978, p. 412.
34. MAIDACHENKO, G. G., VIGALOK, R. V. şi VIGDERGAUZ, M. S., Brevet U.R.S.S., nr. 455276, 1974; C.A., **83**, 1972, 53009e.
35. NAKWADI, K. P., PANSEN, D. G., BAPAT, B. V. şi GHATGE, B. B., J. Chromatog., **195**, 1980, p. 309.
36. NAIKWADI, K. P., PANSEN, D. G., BAPAT, B. V. şi GHATGE, B. B., J. Chromatog., **206**, 1981, p. 361.
37. PAWAR, P. P., NAIKWADI, K. P., LIKHITE, S. M., BAPAT, B. V. şi GHATGE, B. B., J. Chromatog., **245**, 1982, p. 57.
38. SAKAGAMI, S., J. Chromatog., **246**, 1982, p. 121.
39. OLAH, G. A. şi NISHIMURA, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 2214.
40. KUMAR, B., MATHUR, H. S., KUCHHAL, R. K. şi GUPTA, P. L., Analyst **107**, 1982, p. 76, p. 761.
41. BUDRUGEAC, S., PURICEL, E., CONSTANTINESCU, T. şi PALIBRODA, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 3, 1983, p. 256.

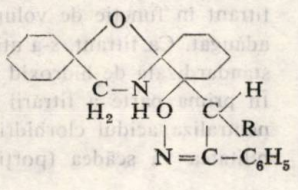
Intrat în redacţie: 8.III.1985

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA UNOR DERIVAŢI TRISPIRANICI

Brevet R.S.R. nr. 86918

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea unor derivaţi trispiranici utilizabili ca pesticide, intermediari de pesticide şi substanţe antidot cu formula generală (I):



(I)

în care R este hidrogen, metil, etil, fenil şi furil. Derivatul se obţine prin tratarea 2-cetociclohexanspiro-3-(fenil-4-R)-izoxazolinei cu 1-aminometilciclohexanol, la temperatura de reflux, în prezenţa unei hidrocarburi aromatice ce formează azeotrop cu apa, ca solvent, şi în prezenţă de catalizator. Pentru creşterea randamentului, reacţia se efectuează în toluen sau xilen, ca solvenţi, şi în prezenţă de acetat de amoniu, drept catalizator.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul obţinerii cu randamente crescute a unor derivaţi utilizabili ca pesticide sau intermediari pentru pesticide:

Dosar nr. 112487
Data înregistrării: 21.12.1983
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl³: CO7D498/10

Solicitant:
Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti
Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti

scurte comunicări

IOAN SÂRGHIE, CATINCA SIMION, DOINA BÎLBĂ

Analiza aluminiului din site moleculare

Controlul analitic al zeoliților prezintă o importanță deosebită pentru obținerea unor produși cu proprietăți de sită moleculară. În acest scop, analiza aluminiului din site moleculare în amestec cu bentonită, s-a realizat atît prin metode chimice, cît și prin metode instrumentale.

Din studiul comparativ al metodelor selecționate din literatura de specialitate, metodele titrării complexonometrice și conductometrice a aluminiului cu soluție de hidroxid de sodiu prezintă importanță prin faptul că sînt rapide, precise și nu necesită reactivi și aparatură deosebită.

Partea experimentală

Proba ce conține sita moleculară (ținută în prealabil în exicator cu soluție saturată de NaCl) s-a tratat cu acid clorhidric 1:1 pentru insolubilizarea silicei, iar în filtratul colectat la flacon cotat s-a determinat aluminiul [1].

Aluminiul din soluția rezultată în urma insolubilizării silicei s-a determinat gravimetric ca oxid de aluminiu și ca oxinat de aluminiu [2]. De asemenea, aluminiul a fost determinat complexonometric în prezență de Cu-1-(2-piridilazo)-2-naftol (Cu—PAN), xilenolorange, ditizonă [3, 4], cromazurol-S [5] și PAN [6]. Determinarea conductometrică a aluminiului prin titrare cu hidroxid de sodiu 1N [7] s-a realizat la conductometrul OK-102/1, iar determinările fotocolorimetrice, utilizînd ca reactivi cromazurolul-S [5] și alizarina-S [8], s-au realizat cu fotocolorimetrul FEK M.

Tabelul 1

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A ALUMINIULUI

Sită moleculară	Determinarea ca oxid				Determinarea ca oxinat			
	a, g	*p*, g	Al %	Al_2O_3, %	*a*, g,	*p*, g	Al, %	Al_2O_3, %
4 A	0,1754	0,0433	13,05	24,65	0,0642	0,1477	13,50	25,49
5 A	0,1646	0,0424	13,62	25,72	0,06387	0,1454	13,36	25,22
10 X	0,1535	0,0357	12,30	23,22	0,06357	0,1382	12,76	24,09
13 X	0,1519	0,0338	11,77	22,22	0,06318	0,1263	11,73	22,15

NOTĂ: *a* reprezintă cantitatea de sită moleculară și *p* — cantitatea corespunzătoare de precipitat.

Tabelul 2

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ALUMINIULUI

Sită moleculară	%	Titrare directă		Titrare prin diferență		
		Cu-PAN	cromazurol-S	PAN	xilenolorange	ditizonă
4 A	Al	13,48	13,10	13,61	13,48	13,17
	Al_2O_3	25,45	24,73	25,69	25,45	24,86
5 A	Al	13,88	13,67	13,88	13,37	13,43
	Al_2O_3	26,20	25,80	26,22	25,24	25,35
10 X	Al	12,80	12,49	12,74	12,43	12,86
	Al_2O_3	24,16	23,58	24,05	23,46	24,27
13 X	Al	11,76	11,53	11,45	11,66	11,63
	Al_2O_3	22,20	21,76	21,61	22,01	21,95

Rezultate și discuții

a. *Determinarea gravimetrică a aluminiului* s-a realizat prin precipitare cu hidroxid de amoniu în prezență de clorură de amoniu. Domeniul de precipitare a hidroxidului de aluminiu este cuprins între $pH = 3,9-4,9$. Precipitarea s-a realizat la cald, sub agitare și în prezență de cîteva picături de roșu de metil, asigurîndu-se un exces suficient de hidroxid de amoniu. Precipitatul filtrat s-a calcinat la 1000 °C, timp de o oră.

Aluminiul a fost determinat gravimetric prin precipitare cu soluție acetică de oxină. Domeniul optim de precipitare este $pH = 4,2-9,8$. Se formează un chelat stabil cu compoziția $Al(C_9H_6ON)_3$, care s-a filtrat prin creuzet filtrant și s-a uscat la 110 °C timp de două ore. Rezultatele analizelor gravimetrice sînt prezentate în tabelul 1.

b. *Determinarea titrimetrică a aluminiului* s-a realizat prin titrare directă cu complexon III 0,01 M în prezență de Cu—PAN, la $pH = 3$, la cald, indicatorul virînd de la violet la galben. Aluminiul s-a titrat direct la $pH = 4$, cu complexon III 0,01 M, în prezență de cromazurol-S, care virează de la violet la galben-portocaliu.

Deoarece reacția de formare a complexonatului de aluminiu este lentă, se preferă titrarea prin diferență. Peste soluția de aluminiu ($pH = 3$) se adaugă un exces de soluție complexon III 0,01 M. Excesul de EDTA se titrează cu o soluție de sulfat de cupru 0,01 M în prezență de PAN, care virează la echivalență de la galben la violet. Titrarea indirectă a aluminiului ($pH = 4,5$) s-a realizat și în prezență de ditizonă în mediu de alcool (viraj verde-roșu) și xilenolorange (viraj galben-roșu). Excesul de complexon s-a retitrat cu sulfat de zinc 0,01 M. Rezultatele analizelor complexonometrice sînt redate în tabelul 2.

c. *Metode instrumentale de analiză a aluminiului*

Determinarea conductometrică a aluminiului se bazează pe măsurarea conductibilității electrice a sistemului titrat-titrant în funcție de volumul de titrant adăugat. Ca titrant, s-a utilizat o soluție standardizată de hidroxid de sodiu 1 N. În prima parte a titrării (fig. 1) se va neutraliza acidul clorhidric și conductibilitatea va scădea (porțiunea AB), în

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, dr. ing. CATINCA SIMION și dr. ing. DOINA BÎLBĂ Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

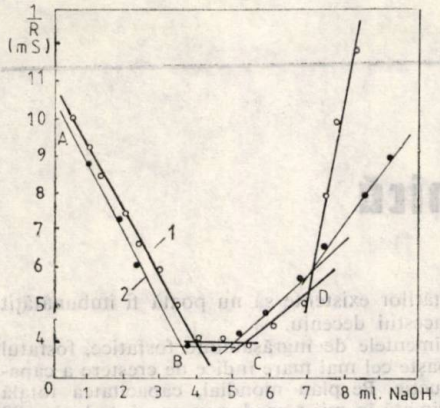


Fig. 1. Determinarea conductometrică a aluminiului:
1—sită moleculară 4A; *2*—sită moleculară 5A

timpul precipitării hidroxidului de aluminiu conductibilitatea rămîne constantă (BC) apoi, prin adăugarea unui exces de hidroxid, are loc dizolvarea precipitatului (CD) cu formarea tetrahidroxoaluminatului şi, în final, are loc o creştere bruscă a conductibilităţii, datorită excesului de hidroxid.

Pentru determinarea fotocolorimetrică a aluminiului din site moleculare, s-au utilizat ca reactivi cromazurolul-S şi alizarina-S. Cromazurolul-S formează la $pH = 5{,}2$ un complex colorat, cu raportul de combinare 1:1, care absoarbe la 546 nm. Coeficientul molar de extincţie este $6{,}4\ 10^4$ mol.$^{-1}$cm^2. Alizarina-S formează cu aluminiul la $pH = 4{,}5-5$ un complex roşu cu raportul de combinare 1:3, care absoarbe la 495 nm. Datele experimentale privind determinarea instrumentală a aluminiului din site moleculare sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

DETERMINAREA INSTRUMENTALĂ A ALUMINIULUI

Sită moleculară	%	Titrări conductometrice la joasă frecvenţă	Determinări fotocolorimetrice	
			cromazurol-S	alizarină-S
4 A	Al	13,33	13,40	13,39
	Al_2O_3	25,17	25,29	25,28
5 A	Al	13,12	13,30	13,66
	Al_2O_3	24,77	25,11	25,79
10 X	Al	12,89	12,74	12,43
	Al_2O_3	24,33	24,05	23,46
13 X	Al	11,84	11,85	11,57
	Al_2O_3	22,35	22,37	21,84

Concluzii

Datorită importanţei sitelor moleculare pentru industria chimică în general şi pentru petrochimie în special, este necesar controlul tehnic al calităţii acestor produse. Metodele chimice şi fizicochimice selectate din literatura de specialitate şi aplicate pe aceste produse, cît şi pe probe cu conţinut cunoscut de aluminiu, conduc la rezultate concordante în ceea ce priveşte analiza conţinutului în aluminiu şi, respectiv, în oxid de aluminiu. Rezultatele experimentale prezentate sînt media unui set de determinări analitice şi utilizează aparatură şi reactivi uşor de procurat, putînd fi aplicate în laboratoarele uzinale. Metoda conductometrică şi metodele titrimetrice prin diferenţă sînt cele mai indicate pentru determinarea aluminiului din site moleculare, fiind rapide şi precise.

Bibliografie

1. JEFFERY, P. G., „Metode chimice de analiză a rocilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p. 41.
2. FISEL, S., BOLD, A., MOCANU, R. şi SÂRGHIE, I., „Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973, p. 164, 219.
3. LITEANU, C., „Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 601.
4. LEVERT, J. M., Ind. Chim. Belge, 34 nr. 4, 1969, p. 287.
5. MARTINOV, A. P., NOVAK, V. P. şi REZNIK, B. E., Zh. Anal. Khim., 33, nr. 1, 1978, p. 51.
6. MURATE, S., NAKAGAWA, G. şi KODAMA, K., Japan Analyst, 23 nr. 3, 1974, p. 242.
7. CHARLOT, G., Chimie Analytique Quantitative, Ed. Masson, Paris, 1974, p. 310.
8. PARKER, C. A. şi GODDARD, A. P., Anal. Chim. Acta, 8, 1950, p. 517.

Intrat în redacţie: 7. II. 1985.

recenzii

D. D. CIOCLOV: **Recipiente sub presiune. Analiza stării de tensiune şi deformaţie.** Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1983, 356 pag.

Lucrarea, de nivel academic, are caracter fundamental şi este structurată potrivit stărilor limită care se pot succeda într-un sistem tehnic de tipul recipientelor presurizate.

Considerîndu-se starea elastică ca o stare fizică primară în procesul deformării sub sarcină, în primul capitol se abordează problematica de ansamblu a teoriei generale, clasice, a învelişurilor de revoluţie simetrice şi subţiri, în contextul valabilităţii ipotezei Kirchhoff-Love. Se formulează, de asemenea, problema conturului şi se fundamentează aşa-numiţii coeficienţi de influenţă. Sînt valorificate, astfel, contribuţii datorate unor specialişti de renume ca Timoshenko, Vlasov, Flügge, Galletly ş.a.

Într-o formă uşor aplicabilă în activitatea practică de cercetare şi proiectare, capitolele 2—4 sintetizează particularizări ale teoriei generale a învelişurilor subţiri şi unele metode moderne de analiză, care sînt adecvate componentelor tipice ale recipientelor sub presiune de speţa virolă, manta, fund, flanşă, racord, tubulatură rectilinie sau curbă, placă tubulară, suport etc.

Se insistă asupra unor probleme de interes practic deosebit privind joncţiunea de componente de recipiente şi aparate tehnologice (intersecţii, ramificaţii, îmbinări, racordări, alte discontinuităţi structurale) şi se expun cîteva dintre aspectele mai puţin facile ale teoriei componentelor de recipiente — monostrat sau multistrat — cu perete gros (cap. 5). Analiza teoretică a eforturilor unitare termice în plăcile plane şi în învelişurile cilindrice sau sferice, cu perete subţire sau cu perete gros, face obiectul capitolului al 6-lea, unde se prezintă într-un mod general.

Se remarcă tratarea stărilor limită raportate la diferitele ipostaze ale fenomenului de plasticitate, respectiv, ale stadiului de comportare inelastică sau cvasiplastică a recipientelor sub presiune, distingîndu-se următoarele stări limită: 1) iniţierea curgerii plastice (cap. 7); 2) iniţierea curgerii plastice instabile (cap. 8) şi 3) deformarea în timp, prin fluaj sau relaxare (cap. 9). Într-un asemenea context, stările-limită sînt tratate cu referire la recipientele executate din materiale metalice, fie perfect plastice (potrivit ipotezei lui Prandtl), fie aşa-zise plastice cu consolidare (ecruisare). Într-o formă nouă, se studiază, problema cedării recipientelor prin ruperi cu caracter ductil şi se prezintă baza de calcul pentru rezistenţa la plesnire a structurilor de tip recipient presurizat. Dată fiind actualitatea conjuncturală a modalităţilor automate de calcul, care a promovat noi metode de analiză numerică, cu aplicaţie la stările de solicitare-deformare corespunzătoare sistemelor tehnice de tip recipient sub presiune, în ultimul capitol al lucrării se expun bazele metodei elementelor finite, în general, se prezintă elementele plane încovoiate, modelîndu-se învelişurile curbe subţiri şi se dau cîteva elemente finite speciale (elementele izoparametrice, elementele finite axial-simetrice ca segmente de înveliş subţire). Prin originalitatea structurii şi a conţinutului şi printr-o excelentă punere în valoare a unui bogat material bibliografic, lucrarea se impune ca referinţă de înalt nivel, privind rezistenţa mecanică a structurilor de tipul recipientelor presurizate.

A. PAVEL

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe privind industria îngrășămintelor fosfatice

Consumul mondial de îngrășăminte fosfatice este apreciat pentru anul 1984/1985 la 34,33 mil. t P_2O_5, ceea ce marchează, în comparație cu anul 1983/84, o creștere de 1,32 mil. t P_2O_5, respectiv, de circa 4%. În anii următori, se apreciază că volumul consumului mondial de îngrășăminte fosfatice va cunoaște un indice anual de creștere mai mic (circa 3%), astfel încît în anul 1988/89 consumul mondial de îngrășăminte fosfatice va atinge 38,89 mil. t P_2O_5.

Dintr-un studiu recent întocmit, privind evoluția consumului mondial de îngrășăminte fosfatice, rezultă că, în viitorul apropiat, creșterea consumului va avea loc, în principal, în țările slab dezvoltate din America Latină, Africa, Asia, precum și în Orientul Mijlociu. În anul 1984/85, toate țările din aceste zone geografice au consumat împreună numai 10,61 mil. t P_2O_5, respectiv, 29,8% din consumul mondial al acelui an, situație în care necesarul real de îngrășăminte fosfatice nu a fost acoperit nici pe departe.

În țările Americii de Nord, se apreciază că consumul total de îngrășăminte fosfatice va crește în perioada 1984/85—1988/89 cu numai 135 000 t P_2O_5, ceea ce marchează un indice global de creștere pe întreaga perioadă de 2,3%. În țările vest-europene, se apreciază că în perioada menționată consumul de îngrășăminte fosfatice va spori cu 451 000 t P_2O_5, urmînd să atingă la nivelul anului 1988/89 6,5 mil. t P_2O_5. Această creștere se apreciază că se va înregistra în principal pe seama creșterii consumului din țările peninsulei Iberice.

Pentru țările est-europene, din studiu rezultă că consumul total de îngrășăminte fosfatice va spori în perioada 1984/85—1988/89 cu 14,6% urmînd a atinge la sfîrșitul perioadei 11,193 mil. t. P_2O_5 (aproape dublul țărilor vest-europene). Cei mai mari indici de creștere a consumului pe perioada studiată se prevede a fi atinsă de țările africane (+50,1%), unde consumul total de îngrășăminte fosfatice va crește de la 1 186 mii t în 1984/85, la 1 780 mii t P_2O_5, în 1988/89.

O altă regiune în care se prevede o importantă creștere a consumului de îngrășăminte fosfatice este America Latină, unde, în perioada menționată, consumul va crește cu 29,2% (de la 2,224 mil. t, la 2,9 mil. t), dar cea mai spectaculoasă creștere în procente se va realiza în zona cu cel mai mic consum, Orientul Mijlociu, unde consumul va spori cu 55,6%, de la 187 mii t P_2O_5 în 1984/85, la 291 mii t P_2O_5 în 1988/89.

În America Latină, consumul va spori cu 29,2% (de la 2 444 mii t P_2O_5 în 1984/85, la 2 900 t P_2O_5 în 1988/89). În Asia, în aceeași perioadă, creșterea consumului se apreciază că va fi de 13,2% (de la 8 094 mii t P_2O_5 în 1984/85, la 9 161 mii t în 1988/89), iar în Oceania, de 11% (de la 1 055 mii t P_2O_5 în 1984/85, la 1 174 mii t P_2O_5 în 1988/89).

Ca urmare a acestor creșteri a consumului în anul 1988/89, ponderea țărilor subdezvoltate în consumul mondial de îngrășăminte fosfatice va spori de la 29,8% în 1984/85, la 33,1%.

În prezent, capacitățile de producție existente pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice sînt, în medie, pe plan mondial, utilizate în proporție de 65—70%. Conform studiilor efectuate, pe plan mondial, pînă în anul 1988/89, urmează să fie puse în funcțiune noi capacități de producție pentru îngrășămintele fosfatice care însumează 3,7 mil. t P_2O_5/an. Majoritatea noilor instalații se prevăd a fi construite în țările subdezvoltate, precum și în țările din răsăritul Europei. Una din cele mai importante instalații ce va fi pusă în funcțiune în anul 1985/86 va dispune de o capacitate de producție de 330 000 t/an P_2O_5. Prin punerea în funcțiune a noilor capacități de producție, există riscul ca actualul indice de utilizare a capacităților existente să nu poată fi îmbunătățit pînă la sfîrșitul acestui deceniu.

Dintre toate sortimentele de îngrășăminte fosfatice, fosfatul diamonic va cunoaște cel mai mare indice de creștere a capacităților de producție. Pe plan mondial, capacitatea totală de producție exprimată în mii t produs va spori de la 26 589 mii t în 1984/85, la 32 472 mii t în 1988/89, respectiv, cu 22,1%.

Pe zone geografice, cele mai mari creșteri de capacități de producție se vor înregistra în această perioadă în Africa (+130,8%), în Asia (+58,5%) și în America Latină (+27,5%). Întrucît creșterea capacității totale mondiale este față de acești indici de numai 22,1% apare evident faptul că în zonele geografice lipsite de zăcăminte proprii și care dețin capacități de producție bazate pe importul de roci fosfatice acestea urmează să fie dezafectate din lipsă de eficiență. Ca și în industria petrochimică, în industria îngrășămintelor fosfatice se manifestă aceeași tendință de deplasare a fabricației produselor din țările consumatoare în țările ce dețin baze proprii de materii prime. Este probabil ca această tendință se va accentua mai mult în deceniul următor. În perioada 1984/1985—1988/89, ponderea capacităților de producție a fosfatului diamonic a țărilor în curs de dezvoltare din Africa, America Latină și Asia va spori de la circa 29% la începutul intervalului, la peste 38% la sfîrșitul acestui interval.

Această situație nu apare ca alarmantă decît în cazul în care actualele capacități de producție existente depășesc cu mult consumul din zonele în care sînt amplasate, precum și în cazul în care noile capacități de producție amplasate în zonele ce dispun de zăcăminte proprii de materii prime sînt destinate exportului.

Începutul acestei conjuncturi nefavorabile a început să iasă în evidență încă din al doilea semestru al anului 1985, cînd prețurile de export ale acidului fosforic au scăzut cu 15—20 $/t P_2O_5, ca urmare a faptului că principalii importatori (India, Turcia, Venezuela, Brazilia etc.) și-au restrîns cererile. Întrucît între timp și prețul sulfului a marcat o tendință de creștere, fabricația acidului fosforic se află în multe cazuri la limita rentabilității. În aceste condiții, doi principali exportatori de acid fosforic, Marocul și Tunisia au oprit în al doilea semestru al anului trecut producția de acid fosforic, din lipsă de capacități de depozitare, parcurile de rezervoare actuale fiind pline, ca urmare a lipsei de consumatori.

Posphor. & Potassium nr. 137/1985

M.L.

Tendințe de creștere a consumului mondial de acid sulfuric

Din totalul consumului mondial de sulf sub toate formele, circa 89% este destinat fabricației acidului sulfuric, iar, în perspectivă, dacă nu se vor găsi noi utilizări pentru sulful elementar, se apreciază că ponderea consumului de sulf pentru acid sulfuric în consumul total de sulf va crește.

În general, în ultimii doi ani s-a remarcat o tendință de creștere a consumului de acid sulfuric pe plan mondial. În anul 1984, consumul total de acid sulfuric al țărilor capitaliste a atins 104,2 mil. t, marcînd o creștere de circa 10 mil. t față de anul 1983. În anul 1985, se apreciază că consumul de acid sulfuric a crescut, în continuare, la 107 mil. t.

În țările vest-europene, consumul de acid sulfuric a atins, în anul 1984, 26,6 mil. t, din care 13,5 mil. t au fost destinate fabricării de îngrășăminte chimice. Pentru anul 1985, conform unor estimări preliminare, consumul total de acid sulfuric a crescut cu 0,8 mil. t față de anul anterior. În Africa, consumul de acid sulfuric a crescut de la 10,9 mil. t în 1983, la 12,3 mil. t în 1984 și, respectiv, 13,3 mil. t în 1985; 90%

din sporul de consum s-a datorat creșterii producției de îngrășăminte fosfatice.
În Asia, consumul de acid sulfuric a crescut de la 13 mil. t în 1983, la 15 mil. t în 1984, și, respectiv, la 15,3 mil. t în 1985. Circa 50% din consumul total de acid sulfuric al Asiei revine Japoniei. Creșterile de consum din ultimii doi ani s-au datorat, în principal, Filipinelor. Indoneziei și Indiei, ca urmare a punerii în funcțiune de noi capacități de producție pentru îngrășămintele fosfatice.
În America de Nord consumul de acid sulfuric a crescut de la 36,1 mil. t în 1983, la 40,3 mil. t în 1984, și, respectiv, la circa 40,8 mil. t în 1985. În continuare, nu se așteaptă noi creșteri de consum în această regiune, întrucît în ultimul timp exportul de îngrășăminte fosfatice a întîmpinat o concurență severă din partea noilor producători nord-africani.
În țările Americii Latine, consumul total de acid sulfuric a crescut de la 7,1 mil. t în 1983, la 7,7 mil. t în 1984, și, respectiv, la 8,2 mil. t în 1985, ca urmare a punerii în funcțiune a unor noi capacități de producție pentru îngrășăminte fosfatice în Mexic, Brazilia și Argentina.

Capacitatea totală de producție a țărilor capitaliste a crescut de la 147,06 mil. t acid sulfuric în anul 1983, la 151,11 mil. t în 1984, pentru a atinge 154,73 mil. t în anul 1985; 58% din sporul de capacitate al anului 1985 aparține Africii, iar 20% Americii Latine. Astfel, în Africa, capacitatea de producție a crescut de la 1,43 mil. t în 1984, la 3,53 mil. t în 1985, iar în anul 1986 vor fi puse în funcțiune noi capacități. În Asia, unde au crescut capacitățile de producție, în anul 1985 s-au pus în funcțiune două noi instalații de acid sulfuric, una în India și una în Filipine. În America Latină, s-au pus, de asemenea în funcțiune în anul 1985 noi capacități de producție în Mexic, Brazilia și Columbia. În zona mediteraneană, s-au pus în funcțiune următoarele capacități noi de acid sulfuric:

— în Sardinia, la Porto Vesme, o instalație de 213 000 t/an, folosind ca materie primă gazele provenite de la prăjirea sulfurii de zinc;
— în Grecia, o instalație de 245 000 t/an;
— în Turcia, s-a redeschis o instalație modernizată de 49 000 t/an.

Dintr-o analiză efectuată asupra indicelui mediu de utilizare a capacităților de producție de acid sulfuric existente în țările capitaliste, a rezultat că acesta a crescut, pe ansamblu, de la 63,3% în 1983, la 63,6% în 1985. Într-o situație mai bună s-au aflat instalațiile de acid sulfuric din Asia (numai din punct de vedere al dinamicii creșterii indicilor de utilizare), unde acesta a crescut de la 54,9% în 1983, la 63,3% în 1985, și din Oceania, unde acesta a crescut de la 55,6, la 62,8, în aceeași perioadă.

Trebuie totuși semnalat faptul că indicele redus de utilizare a capacităților de producție de acid sulfuric al țărilor capitaliste din Asia se datorește, în primul rînd, Japoniei, unde mari capacități de producție axate pe utilizarea bioxidului de sulf provenit din prăjirea sulfurilor metalelor neferoase nu au funcționat, ca urmare a opririi lor.

În Egipt, Senegal, Indonezia și Mexic, în anul trecut indicele de utilizare a capacităților de producție s-a îmbunătățit, ca urmare a atingerii parametrilor funcționali ai noilor instalații de acid sulfuric.

Întrucît producția de acid sulfuric este condiționată de evoluția consumului de îngrășăminte fosfatice, în anii următori, pe plan mondial, se întrevede o creștere lentă a consumurilor și, implicit, a producției de acid sulfuric, care, desigur, va fi diferențiată pe zone geografice. Este cert faptul că producția de acid sulfuric ce provine din prăjirea sulfurilor metalelor neferoase va cunoaște dinamica de dezvoltare a acestui sector, iar cea care provine din sulful rezultat din desulfurarea gazelor naturale va fi determinată de evoluția consumului acestora, așa încît, pe zone geografice, ea va cunoaște indici de creștere diferențiați, determinați, în final, de costul materiei prime.

Sulphur nr. 176/1985

M.L.

tehnico-științifice

Fabricarea apei grele cu ajutorul amoniacului

Apa grea este utilizată ca moderator în reactoarele nucleare ce folosesc drept combustibil uraniul natural. Compania elvețiană Sulzer a pus la punct un procedeu de fabricare a apei grele cu ajutorul amoniacului.
Într-un amestec de hidrogen și amoniac raportul dintre atomii de hidrogen și atomii de deuteriu în fiecare din cei doi componenți ai amestecului nu diferă de cel în care ei se găsesc la fiecare component în stare naturală. Dacă însă condițiile sînt schimbate, conținutul de deuteriu al fiecărui component se modifică. Astfel, la presiunea de 220 at și la temperatura de −30°C, conținutul în deuteriu al amoniacului devine de 5 ori mai mare decît cel al hidrogenului. Pe baza acestui fenomen, compania Sulzer a elaborat un procedeu de obținere a apei grele prin schimbul de izotopi dintre hidrogen și amoniac. În acest procedeu, amoniacul lichid curge în contracurent cu hidrogenul gazos în niște coloane schimbătoare de izotopi, în mai multe trepte. Pe parcursul curgerii amoniacului lichid prin aceste coloane, el se îmbogățește în deuteriu, în timp ce hidrogenul sărăcește, simultan, în deuteriu.
Procesul de îmbogățire în deuteriu a amoniacului decurge în trei trepte: în prima treaptă pînă la 1% D_2O, în a doua pînă la 10% D_2O, iar în a treia, pînă la 99,8% D_2O. Pentru a facilita acest schimb de izotopi, se folosește drept catalizator amidura de potasiu. În prima treaptă de îmbogățire, amoniacul cu un conținut natural de deuteriu de 140—145 p.p.m. este introdus de la partea superioară a coloanei schimbătoare de izotopi, unde întîlnește un curent de hidrogen, care este, de fapt, un amestec de azot și hidrogen la proporția 1:3 destinat sintezei amoniacale. Coloana schimbătoare de izotopi funcționează la temperatura de −30°C și presiunea de 220 at. Cînd ajunge la baza coloanei, amoniacul are un conținut îmbogățit în deuteriu și este trimis la a doua treaptă de îmbogățire, în timp ce 95% din acesta este trimis la un cuptor de cracare, unde este disociat în elemente ce sînt introduse pe la baza primei coloane de îmbogățire.
Amestecul de azot și amoniac evacuat pe la partea superioară a primei coloane schimbătoare de izotopi este introdus într-o instalație de sinteză a amoniacului, ce funcționează la aceeași presiune (220 at). Amoniacul gazos sărăcit în deuteriu astfel rezultat este introdus într-o coloană schimbătoare de izotopi, la 20 at, în contact cu apa, pentru a-l îmbogăți în deuteriu. Din această coloană schimbătoare de izotopi, amoniacul, ce ajunge la un conținut normal de deuteriu, este reintrodus în prima coloană de îmbogățire.
Porțiunea de 5% din amoniacul îmbogățit rezultat de la prima coloană de îmbogățire este introdusă la a doua treaptă de îmbogățire într-o coloană schimbătoare de izotopi, pe la partea superioară a acestuia. În această coloană, care funcționează la presiunea de 140 at, amoniacul lichid curge în contracurent cu un curent de gaz de sinteză (N_2 + 3 H_2), de unde amoniacul se evacuează pe la partea inferioară cu un conținut de circa 10% deuteriu. Acest amoniac este trimis în proporție de 92—93% într-un alt cuptor de disociere termică, iar elementele componente sînt recir-

culate sub formă de gaze în a doua coloană de îmbogățire, pe la baza acesteia. Gazele ce se evacuează pe la partea superioară a acestei coloane, sărăcite în deuteriu la presiunea de 140 at sînt comprimate la 220 at și retrimise în prima coloană de îmbogățire, pe la baza acesteia.

Cea de-a treia treaptă de îmbogățire funcționează inițial similar cu primele două trepte. Amoniacul îmbogățit la 10% deuteriu rezultat de la a doua treaptă (numai în proporție de 7—8%, întrucît restul se disociază termic în elemente și se recirculă) este introdus în cea de-a treia coloană schimbătoare de izotopi la 140 at pe la partea superioară a acesteia. La baza acestei a treia coloane, amoniacul conține 99,8% deuteriu. Tot amoniacul ce se evacuează din această coloană este supus disocierii termice în cele două elemente componente. Majoritatea gazelor rezultate prin disociere (azot și deuteriu) sînt introduse pe la baza celei de-a treia coloane de îmbogățire, iar gazele ce se evacuează pe la partea superioară a acesteia sînt reciclate prin introducerea lor în cea de-a doua coloană de îmbogățire, pe la baza acesteia.

Amidura de potasiu folosită drept catalizator în acest procedeu este adăugată amoniacului înaintea introducerii lui în fiecare din cele trei coloane de îmbogățire, unde amoniacul, așa cum s-a mai menționat, se introduce pe la partea superioară a acestora și curge în contracurent cu un amestec de gaz de sinteză (azot și hidrogen). Pentru a se preveni distrugerea catalizatorului în timpul disocierii termice a amoniacului în cuptorul de cracare, catalizatorul se separă de amoniacul ce se scurge pe la baza fiecăreia din cele trei coloane de îmbogățire înainte de a trimite amoniacul în fiecare din cele trei cuptoare de cracare.

După acest proces de îmbogățire, obținerea apei grele este un proces relativ simplu. În acest scop, o mică porțiune din gazele de sinteză rezultate din amoniacul îmbogățit în cea de-a treia coloană (circa 4%) prin disociere termică, sînt arse într-un curent de oxigen la presiunea de 3 at cu obținerea de vapori de apă grea și azot. Apa grea astfel rezultată este condensată și purificată.

Pentru a menține în echilibru cantitatea de amoniac ce se recirculă în întreaga instalație, în prima coloană de îmbogățire se introduce continuu o cantitate de amoniac proaspăt, echivalentă cu cantitatea de gaze de sinteză rezultată din disocierea amoniacului evacuat din cea de-a treia coloană și arsă în oxigen pentru obținerea apei grele.

Într-o instalație recentă destinată fabricării apei grele prin acest procedeu se recirculă continuu 155 003 kg/h amoniac și se introduce suplimentar 17 kg/h amoniac în prima coloană de îmbogățire pentru a obține simultan 30 kg/h apă grea. În instalația descrisă, în prima treaptă de îmbogățire, sînt utilizate patru coloane de schimb de izotopi, cîte două în serie, astfel încît sînt realizate două linii paralele fiecare cu cîte două coloane.

La cea de-a doua treaptă de îmbogățire, sînt utilizate două coloane de schimb de izotopi montate în paralel, fiecare coloană deservind cîte o linie de îmbogățire de la prima treaptă.

La cea de-a treia treaptă de îmbogățire, sînt, de asemenea, montate în paralel două coloane de schimb de izotopi, fiecare deservind cîte una din cele două coloane de la a doua treaptă, așa încît, pe ansamblul instalației, funcționează două linii paralele, fiecare avînd:

— două coloane schimbătoare de izotopi, în prima treaptă;

— o coloană schimbătoare de izotopi, în a doua treaptă;

— o coloană schimbătoare de izotopi, în a treia treaptă.

În aceste condiții, fiecare linie dispunînd de cîte trei cuptoare pentru disocierea termică a amoniacului (cîte unul pentru fiecare treaptă), se dispune în total de șase cuptoare de disociere termică. De asemenea, fiecare linie dispune de cîte o instalație proprie de sinteză a amoniacului necesară primei trepte de îmbogățire, așa încît, pe ansamblu, instalația este echipată cu două reactoare pentru sinteza amoniacului. În ceea ce privește coloanele de schimb de izotopi între amoniac și apă (necesare primei trepte de îmbogățire, instalația este echipată cu trei astfel de coloane.

Nitrogen, nr. 155/1985

M.L.

Influența tehnologiei folosite asupra cheltuielilor de fabricație a acidului azotic

Acidul azotic se obține, în prezent, prin oxidarea amoniacului cu aer, în prezența unui catalizator de platin-rodiu. Principalele faze de fabricație a acidului azotic sînt următoarele:

— oxidarea amoniacului la oxid de azot;

— oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot;

— absorbția bioxidului de azot în apă, cu formarea de acid azotic. Oxidarea amoniacului la oxid de azot este influențată de temperatura sitei de platin-rodiu pînă la un optim (sub 1 000°C), după care apar procese de descompunere a oxidului de azot format. Creșterea presiunii de lucru duce la o reducere a gradului de conversie a amoniacului, așa cum rezultă din tabelul 1. Oxidarea oxidului de carbon la bioxid de carbon decurge mai repede la temperaturi mai joase. În ceea ce privește influența presiunii de lucru, viteza de reacție crește cu cubul acesteia. Creșterea presiunii influențează și dimerizarea bioxidului de azot la tetraoxid de azot, care are un rol principal în formarea acidului azotic.

Formarea acidului azotic prin absorbția oxizilor de azot în apă este influențată pozitiv de presiunea de lucru și este practic independentă de temperatură. Formarea acidului azotic este, în principal, o reacție în fază lichidă, dar, în paralel, au loc și unele reacții în fază gazoasă, pentru fiecare mol de acid produs rezultînd o jumătate de mol de oxid de azot coprodus; acesta din urmă este reoxidat cu oxigenul rămas în gaze la bioxid de azot, care cu apa formează acid azotic. Întrucît reacția de oxidare a amoniacului este puternic exotermă, în majoritatea instalațiilor de acid azotic excesul de energie este exportat sub formă de abur.

Majoritatea instalațiilor folosesc două metode de recuperare a energiei, și anume:

— generarea și supraîncălzirea aburului;

— încălzirea gazelor reziduale presurizate rezultate de la coloanele de absorbție și expandarea acestora printr-o turbină cu gaz cu producerea de energie electrică.

În afara acestora, unele instalații produc energie pentru combustia catalitică a gazelor reziduale, în cazul în care reglementările privind mediul înconjurător impun o asemenea epurare.

Deși obținerea acidului azotic prin oxidarea amoniacului este cunoscută încă din anul 1789, pînă la începutul acestui secol, cînd s-a găsit un catalizator potrivit, ea nu a fost industrializată. De atunci și pînă în prezent s-au pus la punct aliaje ce permit fabricarea acidului azotic la presiune, așa încît acum se dispune de patru variante tehnologice de fabricare:

a) procedeu de joasă presiune (oxidarea și absorbția decurg la presiunea atmosferică);

b) procedeu de medie presiune (oxidarea și absorbția decurg la 4—5 at);

c) procedeul dual (oxidarea amoniacului are loc la presiune medie iar absorbția oxizilor de azot la presiune ridicată);

Tabelul 1

Presiunea de lucru, at	Temperatura, °C	Randamentul de conversie, %
1	790—850	97—98
3,5	870	96—97
8,0	920	95—96
10,5	940	94—95

d) procedeul de înaltă presiune (oxidarea și absorbția decurg la presiuni ridicate).
În ultimii ani, majoritatea instalațiilor noi de acid azotic folosesc unul din ultimele trei variante tehnologice enumerate *(b, c* și *d)*.
În varianta *b*, aerul este comprimat la presiunea de 4—6 at cu ajutorul unui compresor acționat de o turbină cu abur sau cu turbine de expandare a gazelor reziduale, în ultimul caz tot aburul rezultat din instalație fiind exportat. Amoniacul folosit ca materie primă este vaporizat și preîncălzit și amestecat apoi cu aerul comprimat, înainte de a fi introdus în reactorul catalitic pentru oxidare. Căldura preluată de la gazele rezultate din reactor este recuperată sub formă de abur și, apoi, gazele sînt trecute printr-un schimbător de căldură, cu ajutorul căruia sînt preîncălzite gazele reziduale. În continuare, gazele de reacție sînt trecute printr-un răcitor condensator în primul turn de absorbție, care funcționează la aceeași presiune cu reactorul de oxidare a amoniacului. De aici, gazele sînt trecute la al doilea turn de absorbție, unde se adaugă și apă. Concentrația acidului azotic (în general, 60—66%) se realizează prin reciclarea gazelor și a soluției de acid azotic între cele două turnuri de absorbție, acidul concentrat fiind eliminat pe la baza primului turn de absorbție și supus unei degajări într-o coloană separată, înaintea degazării. Gazele reziduale rezultate de la absorbție sînt preîncălzite și purificate de oxizi de azot, înainte de a fi expandate într-o turbină ce acționează compresorul de aer necesar oxidării. În acest mod, conținutul în oxizi de azot al gazelor reziduale nu depășește 500 p.p.m. dacă reglementările din zonă impun un conținut de sub 200 p.p.m. (în majoritatea țărilor industrializate) este necesară o reducere catalitică suplimentară a oxizilor de azot.
În varianta *c*, secția de oxidare a amoniacului este identică cu cea din varianta *b*; gazele rezultate din această reacție după răcire sînt comprimate cu ajutorul unui compresor radial la presiunea de absorbție care, în general, este de 10—14 at. După comprimare, ele sînt trecute printr-un singur turn de absorbție. Acidul azotic rezultat este degazat într-o coloană separată și apoi trimis la rezervoarele de depozitare, iar gazele reziduale sînt preîncălzite și destinse ca și în varianta *b*.
În varianta *c* (procedeul dual), trebuie subliniat faptul că gazele reziduale au un conținut de oxizi de azot de sub 200 p.p.m., așa încît nu mai apare necesară reducerea catalitică suplimentară.
În varianta *d*, care este similară cu varianta *b*, presiunea de lucru este unică în întreaga instalație, și anume, de 8—10 at, dar uneori se folosesc și presiuni mai mari. În aceste instalații, datorită presiunii mai mari de lucru, utilajele au volume mai mici, iar absorbția decurge într-un singur turn.
Pentru a face o analiză economică comparativă între cele trei procedee *(b, c,* și *d)*, s-a ales o instalație de acid azotic de 500 t/zi 100%, produsul fiind livrat la o concentrație de 60%.
Pentru estimarea corectă a investițiilor și a costurilor de fabricație, s-au folosit prețurile de pe piața vest-europeană din anul 1985, s-a considerat că instalațiile trebuie amortizate în 15 ani, și că toate instalațiile elimină gazele reziduale cu un conținut de sub 200 p.p.m. oxizi de azot.
În tabelul 2 se indică, în aceste condiții, costul tonei de acid azotic 100% în dolari, precum și costul total al investiției în cele 3 variante tehnologice *(b, c* și *d)*.
Din examinarea datelor prezentate în tabelul 2 rezultă că între cele trei variante tehnologice prezentate nu sînt deosebiri mari în privința costurilor de fabricație (circa 5%) și nici în privința investiției (circa 16%), procedeul cu costurile cele mai mici (*b*) avînd investiția cea mai mare, în timp ce procedeul cu investiția cea mai mică (*d*) prezintă costurile cele mai mari.
Din examinarea costurilor rezultă însă că ponderea amoniacului în costul total al acidului azotic este deosebit de mare (circa 80%), așa încît prețul acestuia este hotărîtor în costul tonei de acid azotic. Amoniacul însă a suferit în ultimul timp mari variații de preț, anul trecut livrîndu-se la prețuri de 175—200 $/t în porturile vest-europene, situație în care variațiile de costuri ale acidului azotic sînt, de asemenea, mari, indiferent de procedeul de obținere a acestuia. O altă influență asupra costului acidului azotic o are posibilitatea vinderii de abur de înaltă presiune beneficiarilor din apropierea instalațiilor de producție a acidului azotic, întrucît în lipsa acestora, costul tonei de acid azotic poate crește cu pînă la 10%. De aceea, o serie de producători de acid azotic care nu își găsesc, pe plan local, debușeu pentru aburul de înaltă presiune, îl transformă în energie electrică. Oricum, din cele trei variante prezentate, cea mai eficientă apare varianta *b*, întrucît, în condiții comparabile prezintă costurile cele mai mici.

Nitrogen. 154/1985

M.L.

Tabelul 2

Costuri	Costuri unitare	Cost pe tona de acid azotic 100%		
		varianta *b*	varianta *c*	varianta *d*
Amoniac, $/t	200	56,4	56,2	57,0
Apă dedurizată, $/t	0,27	0,203	0,140	0,154
Apă de proces, $/t	0,025	0,008	0,007	0,008
Apă de răcire, $/t	0,003	0,300	0,399	0,330
Catalizator, $/g	15,86	2,22	1,713	3,902
Energie electrică, $/kWh	0,030	0,375	0,300	0,360
Abur de înaltă presiune export, $/t	12	8,76	6,00	6,60
Manoperă directă, $/h	6	1,68	1,68	1,68
Manoperă indirectă (100% manoperă directă)				
Cheltuieli de întreținere (1,6% din investiție)		1,101	1,042	0,936
Conducerea instalației (5% din investiție)		3,439	3,258	2,924
Asigurări (0,6% din investiție/an)		0,413	0,391	0,351
Amortizări (6,67% din investiție/an)		4,588	4,346	3,901
Dobînzi (6,0%/an din investiție)		4,127	3,909	3,509
Total costuri, $/t		67,774	69,055	70,134
Valoarea investiției, mil. $		11,35	10,75	9,65

Stadiul actual și tendințele de perspectivă privind producția și consumul de sulfat de amoniu pe plan mondial

Sulfatul de amoniu cu un conținut de 21% N a fost unul din cele mai vechi tipuri de îngrășăminte folosite în țările industrializate, unde provenea din valorificarea apelor amoniacale rezultate la cocserii. În ultimele decenii, el a fost însă înlocuit cu azotatul de amoniu și cu ureea, care are un conținut mult mai ridicat de azot. Cu toate acestea, este încă preferat în regiunile tropicale umede datorită faptului că fiind nehigroscopic este mai ușor de manipulat decît ureea sau azotatul de amoniu. În ultimii șase ani, consumul mondial de sulfat de amoniu s-a stabilizat la circa 2,8 mil.t N, cu mici variații de la un an la altul. Cel mai mare consumator de sulfat de amoniu este Asia (cu circa 800 000 t/an) urmată de America Latină (circa 628 000 t/an), precum și țările socialiste din Estul Europei, care dispun de importante cantități de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus la fabricarea caprolactamei.
Producția mondială de sulfat de amoniu a manifestat în ultimii ani o tendință netă de scădere de la 3,7 mil.t N în 1980/81 la 3,53 mil.t N în 1982/83. Capacitățile de producție au scăzut și ele, îndeosebi în țările vest-europene, unde în ultimii trei ani s-au redus substanțial capacitățile de producție a fibrelor poliamidice, ca urmare a excedentului de producție de fibre din aceste țări. Cu toate acestea, ele sînt încă mari față de consum. În tabelul 1, sînt indicate în mii t N, capacitățile de producție existente în anul 1983/84 pe zone geografice și pe proveniențe (sulfat de amoniu obținut prin sinteză, rezultat ca subprodus de la industria fibrelor sintetice și de la cocserii).

Tabelul 1

Zona geografică	Prin sinteză	Subprodus de la		Total
		fibre sintetice	cocserii	
Europa de Vest	518	716	130	1 364
Europa de Răsărit	210	615	444	1 269
America de Nord	183	292	261	736
America Latină	448	70	27	545
Africa	46	—	46	92
Asia	1 355	421	66	1 842
Orientul Mijlociu	60	—	12	72
Oceania	14	—	46	60
Total mondial	2 834	2 176	970	5 980

Așa cum rezultă din examinarea cifrelor prezentate, consumul de sulfat de amoniu mondial nu reprezintă nici 50% din capacitățile de producție existente.

Cu toate acestea, în unele țări din Asia și, în special, în India, se vor pune în funcțiune pînă la sfîrșitul actualului deceniu noi capacități de producție, ca urmare a dezvoltării producției de fibre poliamidice, așa încît la începutul deceniului viitor se estimează că omenirea va dispune de o capacitate totală de producție de peste 6,1 mil. t N/an, deși consumul mondial se prevede a nu-l depăși în acea perioadă pe cel prezent (circa 2,8 mil. t/an N). Studii agrotehnice detailate au demonstrat că pentru anumite culturi ca orezul, ceaiul, citricele și vița de vie, sulfatul de amoniu este superior azotatului de amoniu și ureei. El este indicat pentru a fi utilizat în solurile cu un *p*H ridicat, mai ales în regiunile aride, irigate. Sulfatul de amoniu este un îngrășămînt care conține și 24% sulf, element ce s-a dovedit foarte util în zonele cu culturi intensive în care nu s-au folosit îngrășăminte cu sulf, cum ar fi S.U.A., Canada, Europa de Nord-Vest, Brazilia, Australia și Noua Zeelandă, unde lipsa sulfului reduce rezistența plantelor la boli și la fluctuații climatice, cu atît mai mult cu cît în unele țări, ca urmare a măsurilor de prevenire a poluării mediului înconjurător, emisiunile de noxe conținînd bioxid de sulf (ce constituia o cale de reintroducere în sol a sulfului) au fost reduse substanțial în ultimii ani.

Pe de altă parte, nu trebuie omis faptul că întrebuințarea prelungită a sulfatului de amoniu în soluri acide poate duce la reducerea randamentului la hectar, ca urmare a creșterii prea mari a acidității solurilor.

În statele vestice ale continentului nord-american solurile sînt calcaroase, astfel încît sulfatul de amoniu nu constituie un îngrășămînt ideal, întrucît în contact cu carbonatul de calciu formează sulfat de calciu și carbonat de amoniu (care se descompune la amoniac și bioxid de carbon).

Din aceste motive, precum și datorită faptului că acestor soluri le lipsește sulful, în Canada s-a pus la punct un îngrășămînt de tip 37—0—0—20S, în care granulele de uree sînt acoperite cu o peliculă de sulf elementar. Noul tip de îngrășămînt uree—sulf a dus la un spor de producție la cereale de 16% pe solurile menționate.

Cu toate acestea, mulți experți apreciază că pentru terenurile de cultură lipsite de sulf, sulfatul de amoniu este mai eficient decît ureea—sulf sau decît sulfatul de potasiu și magneziu. Din aceste motive, se apreciază că, în viitor, sulfatul de amoniu va deveni un îngrășămînt cu utilizări limitate la anumite soluri și culturi la care nu se va putea renunța, dar că consumul total mondial nu va spori sensibil, capacitățile actuale continuînd să rămînă excedentare. În aceste condiții, se consideră că preocuparea principală a producătorilor de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus, va fi aceea de a găsi consumatori pentru întreaga producție rezultată, capacități noi de producție de sulfat de amoniu din acid sulfuric și amoniac neîntrevăzîndu-se a fi realizate decît în cazuri cu totul izolate, în care costul transportului acestui îngrășămînt de la producător pînă la locul de consum să fie atît de ridicat încît să devină eficientă fabricarea lui prin sinteză în imediata apropiere a locului de consum.

În consumul mondial de îngrășăminte azotoase, ponderea sulfatului de amoniu este de 6% și nu se întrevăd în perspectivă tendințe de creștere a acesteia, deși în multe țări prețul lui este determinat în funcție de conținutul de azot și nu și de sulf, iar prețul unității de azot al sulfatului de amoniu este mai mic sau cel mult egal cu prețul unității de azot din celelalte îngrășăminte, și aceasta din cauza faptului că 50% din producția mondială de sulfat de amoniu rezultă ca subprodus.

Nitrogen 154/1985

M.L.

Dezvoltarea îngrășămintelor chimice în Uniunea Sovietică

În cursul celui de-al 11-lea plan cincinal 1980—1985, capacitățile de producție din industria îngrășămintelor chimice a Uniunii Sovietice au crescut în mod spectaculos. Astfel, în timp ce producția mondială de amoniac a crescut în această perioadă cu 16,3 mil. t/N an, atingînd 114,5 mil. t/an, marcînd o creștere de 16,5%, capacitățile de producție a amoniacului în Uniunea Sovietică a crescut în aceeași perioadă cu 30%, un indice de creștere aproape dublu față de media mondială. Sporul efectiv de capacități de producție în Uniunea Sovietică a fost în perioada 1980—1985 de aproape 6 mil. t/an N. Acest spor apare mai evident dacă se compară cu cel realizat de Asia (de numai 25%), de America de Nord (—5%) și de Europa de Vest (—4%).

În mod similar, aproape o treime din creșterea capacității mondiale de producție de acid fosforic din aceeași perioadă 1981—1985, respectiv 2,2 mil. t/an P_2O_5 s-a realizat în Uniunea Sovietică, unde indicele de creștere a capacităților de producție a atins aproape 50%, fiind de două ori mai mare decît indicele de creștere mediu mondial. Acesta este și mai evident dacă este comparat cu indicele realizat în aceeași perioadă în America de Nord (12%) și în Europa de Vest (7%).

În ceea ce privește capacitatea de producție mondială de uree, aceasta a crescut în perioada 1980—1985 cu 32%, atingînd 38,5 mil. t N/an. Față de această creștere, capacitatea de producție a Uniunii Sovietice a crescut în aceeași perioadă cu 44% față de 18% în America de Nord, 32% în Asia și o creștere negativă în vestul Europei.

În perioada 1980—1985, în Uniunea Sovietică au fost puse în funcțiune nu mai puțin de 21 de instalații de amoniac—uree. Cele mai multe instalații au fost amplasate la Togliatti, unde numai în perioada 1980—1983 au fost construite și puse în funcțiune patru instalații de amoniac, avînd fiecare o capacitate de producție de 369 000 t/N an și tot atîtea instalații de uree, avînd fiecare o capacitate de producție de 228 000 t/an N. În prezent, pe platforma complexului de la Togliatti sînt în funcțiune șase instalații de amoniac cu o capacitate totală de producție de 2,2 mil. t/an N, din care o parte este transformat în uree, iar restul este transportat lichefiat printr-o conductă de peste 2 300 km în portul Grigorevski, în apropiere de Odesa, unde este construit un terminal. O altă republică din Uniunea Sovietică care a cunoscut o puternică dezvoltare a industriei de îngrășăminte azotoase este Ucraina. În perioada 1980—1985, în această republică s-au construit noi instalații de uree la Grigoreievka și Cerkasi și de amoniac—uree la Dnieproderjinsk.

În Siberia, s-au construit în ultimii doi ani noi capacități de producție. Astfel, la Complexul Kemerovo s-a pus în funcțiune o instalație de uree de 228 000 t/an N, precum și o instalație de amoniac de capacitate corespunzătoare. Alte noi instalații de amoniac s-au construit în cursul cincinalului 1980—85 la Cirhik, Fergana, Mary, Rosoh și Berezniki. Pe acest din urmă amplasament, a fost pusă în funcțiune și o instalație de uree. Ca urmare a acestor dezvoltări, Uniunea Sovietică a început să dețină un rol tot mai important în comerțul mondial de îngrășăminte chimice. Astfel, în timp ce în anul 1979 exportul de uree al Uniunii Sovietice reprezenta 10% din comerțul mondial de uree, în anul 1983 ponderea Uniunii Sovietice în comerțul mondial de uree a crescut cu 20%. În ceea ce privește amoniacul, peste o treime din exportul

mondial este deţinut de Uniunea Sovietică, cu tendinţe de creştere în anii ce urmează.
Creşteri importante s-au realizat şi la capacităţile de producţie de acid fosforic. În cincinalul 1980—1985 au fost construite şi puse în funcţiune opt noi instalaţii de acid fosforic şi de îngrăşăminte complexe. Printre acestea din urmă, figurează noile instalaţii de fosfat monoamoniac de la Chardzu, Cherepovet şi Voskresensk, de la Almalik şi Bielorechnensk, precum şi o instalaţie nouă de îngrăşăminte complexe NPK la Meleuz.
În anii care urmează, industria de îngrăşăminte chimice se dezvoltă, în continuare, într-un ritm similar. Conform prevederilor planului, cantitatea de îngrăşăminte chimice ce se vor distribui agriculturii va creşte de la 26,5 mil. t elemente nutritive în anul 1985, la 30—32 mil. t în anul 1990. În programul de producţie se prevede ca la nivelul anului 1990 cel puţin 90% din totalul producţiei de îngrăşăminte să fie livrată sub formă de îngrăşăminte concentrate şi complexe. În perioada 1986—1990, se prevede a fi construite şi puse în funcţiune 16 noi instalaţii de amoniac şi de uree, situaţie în care capacitatea de producţie totală de amoniac va spori în Uniunea Sovietică cu aproape 3 mil. t/an N, iar cea de uree cu 1,2 mil. t/an N.
În paralel, în aceeaşi perioadă, se vor pune în funcţiune şi 16 noi instalaţii de fabricare a îngrăşămintelor complexe, producînd în principal nitrofosfaţi şi fosfaţi de amoniu.
Pe baza studiilor de prognoză efectuate recent cu privire la tendinţele de dezvoltare a capacităţilor de producţie de îngrăşăminte chimice în ţările capitaliste, rezultă că în următorii ani aceasta manifestă tendinţe de stagnare, dacă nu chiar şi de reducere. Astfel, în timp ce în America de Nord şi în Europa de Vest nu se întrevăd pînă în anul 1990 creşteri de capacităţi de producţie pentru uree, în Uniunea Sovietică se întrevede o creştere a capacităţilor de producţie de 12% pînă în anul 1995.
În ceea ce priveşte amoniacul, deşi indicele de creştere a capacităţilor de producţie pînă în anul 1995 este acelaşi în Uniunea Sovietică şi în America de Nord, şi anume de 4%, creşterea efectivă a capacităţilor de producţie exprimată în tone reprezintă în Uniunea Sovietică dublul (1,1 mil. t/an N) decît în America de Nord. Toate aceste cifre reflectă dinamismul dezvoltării producţei de îngrăşăminte chimice în Uniunea Sovietică în actualul deceniu.

Fert. Intern. 202/1985

M.L.

Unele tendinţe în producţia de bioxid de titan

Producţia totală de bioxid de titan a ţărilor capitaliste a crescut de la 1,9 mil. t în anul 1982, la circa 2,2 mil. t în anul 1984. Majoritatea bioxidului de titan produs se consumă în industria lacurilor şi vopselelor, precum şi în cea de prelucrare a maselor plastice şi a cauciucului, aşa încît mulţi experţi consideră evoluţia consumului de bioxid de titan ca un indicator al evoluţiei venitului naţional brut.
Bioxidul de titan se obţine printr-unul din următoarele procedee:
— procedeul sulfat, în care ilmenita măcinată este tratată cu acid sulfuric cu formare de sulfat de titan, care, după purificare, este calcinat cu formare de bioxid de titan şi oxizi de sulf;
— procedeul prin clorurare în care rutilul este clorurat la tetraclorură de titan. Aceasta din urmă este oxidată cu oxigen la bioxid de titan şi clor elementar, ce se recirculă.
Primul procedeu este industrializat de peste 60 de ani, în timp ce al doilea a început să fie industrializat începînd din anul 1969.
Primul procedeu prezintă ca unic avantaj faptul că foloseşte o materie primă, ilmenită, ce se găseşte în natură în cantităţi mari, dar ca principal dezavantaj faptul că pentru fiecare tonă de bioxid de titan se produc ca deşeuri 3—4 t de sulfat feros şi pînă la 8 t de acid sulfuric diluat.
Pînă în ultimii ani, deşeurile rezultate de la fabricarea bioxidului de titan prin procedeul sulfat erau pur şi simplu pompate în rîuri sau pe coastele oceanului. Ca urmare a acestei acţiuni, sulfatul feros descompus în apa de mare forma un oxid roşu de fier ce o impurifica, iar acidul sulfuric eliminat era contaminat cu arsen, cadmiu, mercur, titan, vanadiu, mangan, zinc, crom şi plumb impurificînd grav apele.
Această situaţie a durat pînă în anul 1976, cînd Comisia vest-europeană a Pieţei comune a hotărît să se lichideze această situaţie catastrofală din punct de vedere ecologic în următorii cîţiva ani. Una din măsuri, care intră în vigoare în iulie 1987 constă din interzicerea cu desăvîrşire a deversării sulfatului feros cristalizat, iar a doua măsură limitează deversarea acidului sulfuric conţinînd metale grele la maxim 1 000 kg/t de bioxid de titan produs. Această ultimă măsură intră în vigoare în luna iulie 1988. În luna iulie a anului 1993, cantitatea de acid sulfuric contaminat cu metale grele ce se va putea deversa nu va trebui să depăşească 400 kg/t de bioxid de titan.
Toate aceste măsuri impun instalaţiilor de bioxid de titan existente ce folosesc procedeul sulfat importante investiţii pentru reciclarea deşeurilor, care duc în final la închiderea instalaţiilor şi înlocuirea lor cu instalaţiile prin procedeul de clorurare.
De exemplu, compania finlandeză Kemira Oy a instalat o linie de cristalizare a sulfatului feros încă din anul 1979 la instalaţia de bioxid de titan de la Pori, situaţie în care cantitatea de sulfat feros evacuată în ape se reduce cu 30%. În continuare, aceeaşi companie a făcut noi investiţii pentru separarea sulfatului feros, precum şi pentru neutralizarea acidului sulfuric rezidual, care au redus în continuare poluarea mediului înconjurător la un nivel ce se consideră în prezent acceptabil.
Exemplul dat de finlandezi a fost urmat şi de alte ţări.
Astfel, în R. F. Germania, compania Kronos Titan Sachtleben a cheltuit aproximativ 60 mil. mărci pentru construirea unor instalaţii destinate reciclării acidului sulfuric diluat la Duisburg. Aceste instalaţii vor fi puse în funcţiune la plină capacitate în anul 1988.
În Spania, la Huelva, la o instalaţie de 45 000 t/an bioxid de titan s-a construit o instalaţie de recuperare a 14 000 t/an sulfat feros, ce a fost pusă în funcţiune în anul 1984.
Din aceste exemple, care duc în mod inerent la creşterea cheltuielilor de fabricaţie prin creşterea costurilor fără să rezolve complet problema poluării, rezultă că rentabilitatea fabricaţiei bioxidului de titan prin procedeul sulfat se pune sub semnul întrebării.
În aceste condiţii, procedeul de clorurare a rutilului şi, în special, al rutilului sintetic, care conţine pînă la 95% bioxid de titan îşi face loc tot mai mult în fabricaţia bioxidului de titan.
Ca urmare, experţii apreciază că ponderea bioxidului de titan fabricat prin procedeul sulfat va scade de la circa 69% în anul 1981, la circa 50% în anul 1990, atît datorită închiderii unor instalaţii prin procedeul sulfat, cît şi construcţiei de noi instalaţii prin clorurare.
În Europa de Vest, care este cea mai mare producătoare de bioxid de titan, există 18 instalaţii, din care 15 instalaţii prin procedeul sulfat şi 3 instalaţii prin clorurare. La începutul anului 1984, capacitatea totală de fabricaţie a acestor instalaţii a fost de circa 1 023 mii t bioxid de titan.
Belgia deţine două instalaţii de fabricare a bioxidului de titan prin procedeul sulfat, una de 25 000 t/an la Antwerpen şi alta de 40 000 t/an la Langerbrugge.
Finlanda deţine o singură instalaţie la Pori, la care s-au adus aşa cum s-a menţionat, îmbunătăţiri importante în vederea reducerii poluării mediului înconjurător.
Franţa deţine trei instalaţii de bioxid de titan, ce funcţionează prin procedeul sulfat. Cea mai mare, cu o capacitate de producţie de 80 000 t/an este amplasată la Le Havre. O a doua instalaţie, amplasată la Thawn, dispune de o capacitate de producţie de 23 000 t/an; iar cea de-a treia instalaţie amplasată la Calais dispune de o capacitate de producţie de 60 000 t/an.
R. F. Germania dispune de o capacitate de producţie de 310 000 t/an bioxid de titan. În cadrul acestei capacităţi, funcţionează o instalaţie de 75 000 t/an prin procedeul sulfat, la Uerdingen, o instalaţie de 80 000 t/an prin acelaşi procedeu şi una de 40 000 t/an prin clorurare la Leverkusen şi una de 60 000 t/an prin procedeul sulfat la Nordenham. La Hamburg, funcţionează o instalaţie de 55 000 t/an prin procedeul sulfat.
Instalaţia de 40 000 t/an prin clorurare de la Leverkusen a fost mărită anul

trecut la 82 000 t/an, urmînd să se reducă în compensaţie capacităţile de producţie pe sulfat de pe aceeaşi platformă.
În Italia, există o singură instalaţie de bioxid de titan prin procedeul sulfat, la Scarlino, ce dispune de o capacitate de producţie de 63 000 t/an.
Dificultăţile întîmpinate cu autorităţile locale privind poluarea mediului înconjurător fac ca această instalaţie să funcţioneze cu 60% din capacitate.
Olanda dispune de o singură instalaţie cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an prin procedeul sulfat iar Norvegia de una de 25 000 t/an prin acelaşi procedeu. La ambele instalaţii se fac completări pentru recircularea deşeurilor şi reducerea poluării mediului înconjurător.
Spania a deţinut două instalaţii prin procedeul sulfat, din care una este în funcţiune la Huelva, cu o capacitate de producţie de 45 000 t/an, la care s-au făcut completări pentru recircularea subproduselor, şi a doua la Bilbao cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an prin acelaşi procedeu, care a fost închisă în 1984.
În Anglia, funcţionează o instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an prin clorurare la Stallingborough, care se va extinde la 80 000 t/an, o instalaţie de 50 000 t/an prin clorurare la Greatham, ce se va dubla pînă în anul 1987, şi o instalaţie de 98 000 t/an prin procedeul sulfat, care îşi va restrînge activitatea în anul 1988.
În S.U.A., există în total două instalaţii de bioxid de titan prin procedeul sulfat, însumînd o capacitate totală de producţie de 120 000 t/an, care îşi vor înceta activitatea pînă la sfîrşitul acestui deceniu. Restul instalaţiilor de bioxid de titan din S.U.A. sînt prin clorurare şi asigură în prezent 85% din capacitatea totală de producţie a acestei ţări.
În Canada, funcţionează două instalaţii de bioxid de titan, ambele prin procedeul sulfat, şi anume, una de 36 000 t/an şi una de 33 000 t/an.
În Brazilia, funcţionează o singură instalaţie, prin procedeul sulfat, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, în Mexic tot o singură instalaţie cu o capacitate de 30 000 t/an prin clorurare.
Japonia dispune de o capacitate totală de producţie de 227 000 t/an, majoritatea instalaţiilor fiind prin clorurare.
India, Coreea de Sud şi Africa de Sud, deţin cîte o instalaţie de bioxid de titan de capacităţi mici, iar Australia deţine două instalaţii.

Studiile de perspectivă efectuate recent duc la concluzia că în următorii cinci ani consumul de bioxid de titan va creşte cu 3—5 %, cu excepţia Europei de Vest unde va creşte cu numai 1—2%. Acelaşi indice de creştere se prevede şi pentru S.U.A.

Creşterea consumului de bioxid de titan a dus, chiar şi în ultimii doi ani, la creşterea indicelui de utilizare a capacităţilor de producţie existent de la 90% în 1983, la 93% în anul 1985. Consumul de bioxid de titan al ţărilor capitaliste se apreciază că va atinge 2,5 mil. t/an la sfîrşitul acestui deceniu, cînd indicele de utilizare a capacităţilor va creşte la circa 98%.

Odată cu creşterea consumului, se întrevede şi o creştere a preţului bioxidului de titan, creştere remarcată şi în ultimii doi ani. Această creştere este însă pe deplin justificată atît de noile investiţii ce se acordă instalaţiilor ce funcţionează prin procedeul sulfat pentru reducerea poluării mediului înconjurător şi care măresc costurile, cît şi de noile instalaţii prin clorurare, în care atît investiţiile noi cît şi energia inclusă în reactanţi duc, inerent, la costuri mai mari.
Din analiza efectuată, se poate desprinde, o singură concluzie certă, şi anume, aceea că fabricarea tradiţională a bioxidului de titan prin procedeul sulfat tinde să fie abandonată în favoarea procedeului prin clorurare.

Sulphur 178/1985

M.L.

Recuperarea clorurii de potasiu din saramura din mare

În India, Central Salt and Marine Chemicals Research Institute a pus la punct un procedeu pentru extragerea clorurii de potasiu şi a sulfatului de sodiu din apa de mare. Iniţial, procedeul a fost discontinuu, dar s-a trecut apoi la un procedeu continuu, mult mai economic. În prima fază a procedeului continuu de extracţie, sarea amestecată şi saramurile cu 36° Bé sînt continuu alimentate într-un extractor, proiectat special într-un raport necesar de solid: lichid. Soluţia este preîncălzită într-un schimbător de căldură. Amestecul este menţinut sub o agitare puternică. Nămolul, după ce s-a menţinut suficient timp la temperatură ridicată, pentru ca reacţia să aibă loc, este trecut într-un rezervor intermediar. Cînd rezervorul este plin, nămolul este filtrat printr-un filtru-presă şi turta solidă rezultată este presată cu ajutorul aerului comprimat pînă devine uscată. Filtratul cald este apoi trimis printr-un schimbător de căldură într-un bazin, unde se răceşte prin pulverizare la 40° C, timp de 2 h. La răcire, cristalizează carnalitul, care este separat prin centrifugare, iar soluţia este reciclată la fluxul principal. Carnalitul obţinut în prima fază este apoi descompus prin agitare cu o cantitate de apă, la temperatura camerei. Se obţine o fază solidă şi una lichidă, care sînt separate prin centrifugare. Faza solidă este formată din clorură de potasiu impură, avînd o compoziţie aproximativă de 60% KCl (37,8% K_2O) şi 40% NaCl. Se prelucrează în continuare pentru a se obţine clorură de potasiu pură (60% K_2O). Soluţia obţinută după centrifugare are 32° Bé şi conţine 4—5% KCl, 3—4% NaCl şi 30—32% $MgCl_2$. Această soluţie este concentrată fie solar, fie prin evaporare forţată pînă la 36° Bé şi este returnată la fluxul principal al procedeului, pentru extracţia carnalitului. Cristalizarea clorurii de potasiu pentru a se obţine produsul pur din produsul impur, care conţine NaCl, se bazează pe diferenţa de solubilitate a clorurii de potasiu şi a clorurii de sodiu. Clorura de potasiu impură este tratată cu soluţie saturată de KCl—NaCl în raportul necesar şi este încălzită la 110°C. În consecinţă, clorura de potasiu se dizolvă, iar clorura de sodiu formează un reziduu solid. Nămolul se filtrează, şi filtratul se răceşte la temperatura camerei, cînd cristalizează clorura de potasiu pură, care se separă prin centrifugare, se usucă şi se ambalează.
Prin procedeul iniţial discontinuu se producea epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ca produs secundar, în timp ce prin procedeul continuu se produce sulfat de sodiu, care poate fi comercializat mai uşor. Pentru a se obţine sulfatul de sodiu, reziduul insolubil, îndepărtat la extracţia carnalitului este dizolvat în apă şi răcit sub 0°C. Se obţine sarea Glauber ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), care prin deshidratare dă sulfatul de sodiu anhidru. Procedeul continuu de extracţie a carnalitului reduce costul instalaţiei şi, în acelaşi timp, conduce la o exploatare uşoară. Răcirea prin refrigerare în procedeul discontinuu a fost înlocuită cu succes prin răcirea în bazin prin pulverizare, operaţie mai puţin costisitoare. Recuperarea potasiului în faza de extracţie a carnalitului este de aproximativ 85%, iar în operaţia de recristalizare de aproximativ 95%. Recuperarea generală a clorurii de potasiu din sarea amestecată pentru a se obţine clorură de potasiu pură este de aproximativ 60—65%.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 40.

L.B.

Reamenajarea instalaţiilor de fabricare a ureei

Din cauza urcării rapide a costului energiei, multe complexe industriale trebuie să fie reamenajate, prin schimbarea instalaţiilor vechi cu unele noi şi prin utilizarea unor tehnologii cît mai eficiente. În cazul instalaţiilor pentru producerea ureei, consumul principal de energie îl reprezintă consumul de abur. Totuşi, costul energiei nu este elementul principal la producerea ureei. În multe cazuri este posibil să se reducă consumul de abur, dar investiţiile făcute pentru aceasta nu sînt justificate decît dacă sînt asociate cu o creştere a capacităţii instalaţiei.

a) Îmbunătăţirea instalaţiilor cu reciclu total

Dacă o instalaţie este reamenajată simplu, prin instalarea unei noi secţii de stripare la presiune înaltă, soluţia de uree care părăseşte această secţie va conţine mai puţin carbonat decît instalaţia originală. În consecinţă, secţiile de presiune joasă sau medie nu vor fi complet utilizate. Investiţia făcută pentru un echipament nou este justificată dacă rezultă şi o creştere a capacităţii instalaţiei.

Reamenajarea unei instalaţii vechi în vederea utilizării procedeului cu stripare nu este întotdeauna soluţia cea mai bună. Multe dintre instalaţiile vechi şi, în special, cele care utilizează un procedeu cu reciclare totală, convenţional, care au fost construite în anii 1960 sînt încă în condiţii mecanice bune. De asemenea, sînt capabile să producă mai multă uree decît este indicat să producă capacitatea respectivă, în special datorită supraproiectării reactorului. În multe instalaţii construite între anii 1960 şi 1970, reactoarele au fost proiectate cu un volum de aproximativ 14 m^3 pentru 100 t/zi, pentru a asigura un timp de menţinere a reactanţilor de aproximativ 60 min. Acest timp asigură un randament de conversie a bioxidului de carbon de 68%. Se poate obţine un randament de conversie cu numai 2—3% mai mic reducînd timpul de menţinere la 30 min. Astfel, producţia poate fi dublată utilizînd acelaşi reactor. În cazurile unde o astfel de reamenajare este posibilă, aproximativ 2/3 din echipamentul existent poate fi reutilizat, dacă este încă în condiţii bune. În acest tip de instalaţii, turnurile de perlare sînt adesea supraproiectate, deşi procedee moderne, cum este însămînţarea, sau echipamente noi, cum sînt cele de perlare, pot fi utilizate pentru menţinerea calităţii perlelor. Cînd capacitatea va fi dublată, schimbările principale vor fi la echipamentul auxiliar. Vor fi necesare în plus pompe pentru alimentarea amoniacului, pompe pentru carbonat şi compresoare pentru bioxid de carbon. Deoarece randamentul conversiei este mai scăzut în reactor, va fi necesară o capacitate mai mare pentru sistemul de reciclare (descompunerea carbonatului şi condensare), şi aceasta va duce la necesitatea unei capacităţi suplimentare pentru descompunere şi condensare sau la un sistem complet nou. În cazul unei astfel de reamenajări, consumul de bioxid de carbon, de electricitate şi de apă de răcire nu este, în general, afectat. Consumul specific de abur, pe de altă parte, creşte, deoarece randamentul conversiei scade şi este necesar mai mult abur pentru descompunere. Totuşi, este posibil să se asigure un consum general de abur egal cu cel dinaintea reamenajării, prin instalarea unei capacităţi adiţionale de schimb de căldură. Dacă investiţia este justificată, este posibil să se reducă consumul de abur prin îmbunătăţirea în continuare a capacităţii de schimb de căldură. Trebuie amintit că exploatarea instalaţiei poate fi îmbunătăţită prin utilizarea ultimelor noutăţi în privinţa tehnologiei.

L.B.

b) Procedeul de reciclare a căldurii

Un succes important la reamenajarea instalaţiilor de uree îl asigură utilizarea procedeului de reciclare a căldurii. Principiul acestui procedeu îl constituie transferarea directă a căldurii între fluxurile procesului. De exemplu, căldura de reacţie eliberată în timpul condensării amoniacului şi bioxidului de carbon în uree este recuperată într-un schimb de căldură indirectă cu soluţia de produs şi utilizată pentru descompunerea carbamatului de amoniu pe care îl conţine şi pentru a concentra soluţia de uree la 88% gr. O deosebită importanţă în cazul acestui procedeu reprezintă proiectarea reactorului adiabatic izoterm cu o serpentină internă de alimentare.

Nitrogen nr. 157, sept.-oct. 1985, p. 37

L. B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Sim-Chem. din Anglia va mări capacitatea de producere a acidului azotic la instalaţia de la Ince, Chester, de la 198 000 la 274 000 t/an, modificările principale fiind făcute la compresorul de aer, la recuperarea căldurii reziduale şi la combaterea gazelor reziduale NO_x. De asemenea, va construi o instalaţie de producere a azotatului de amoniu, cu o capacitate de 82 000 t/an.

Fertilizer International, nr. 212, oct. 1985, p. 18.

L.B.

În Anglia, Societatea Norsk Hydro va investi 108 mil. dolari pentru construirea unei noi instalaţii pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 1 500 t/zi, şi a unei instalaţii pentru producerea azotatului de amoniu solid şi lichid, cu o capacitate de 3 000 t/zi, la Immingham. În prezent societatea are capacitatea de a produce 360 000 t/an acid azotic şi 163 000 t/an azotat de amoniu la Immingham. Noile instalaţii vor intra în funcţiune în anul 1987.

Fertilizer International, nr. 212, oct. 1985, p. 6.

L.B.

În Norvegia, la complexul de la Porsgrunn al Societăţii Norsk Hydro, se va extinde capacitatea de producere a nitrofosfatului la 900 000 t/an. Producţia azotatului de calciu, care se obţine ca un produs secundar la fabricarea nitrofosfatului, va creşte de asemenea de la 500 000 la 600 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 139 sept-oct. 1985, p. 19.

L.B.

Societatea Erco Industries va construi în Columbia o instalaţie pentru producerea acidului fosforic pentru Societatea Quimicas Ltd. Instalaţia va intra în producţie în acest an şi va produce 15 000—20 000 t/an, utilizînd procedeul termic pus la punct de societatea Erco.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 20.

L.B.

Un nou sistem de reactor pentru fabricarea acidului fosforic a fost amplasat la instalaţia de la Trail a societăţii Cominco Ltd. din Canada. Sistemul de reacţie încorporează un nou reactor Jacobs-Dorrco II, cu curgere descendentă şi un răcitor cu vid. Mai include o combinaţie de reactor izolat /desfundare/rezervor de alimentare a filtrului, care permite o recuperare îmbunătăţită, în comparaţie cu procedeul cu dihidrat convenţional. Noul sistem de reactor va prelucra pînă la 1 000 t/zi rocă fosfatică. Capacitatea de producţie a acidului fosforic la Trail este de 76 000 t/an P_2O_5.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 19.

L.B.

Societatea Chevron Corp. din S.U.A. va construi o instalaţie pentru producerea acidului superfosforic la Rock Springs, care va intra în producţie în anul 1987. Aceasta va înlocui, probabil, instalaţia existentă de la Garfield, care produce 5 450 t/an P_2O_5 — acid superfosforic.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 20.

L.B.

Instalaţia de producere a superfosfatului simplu şi a acidului sulfuric din apropiere de Barnala — India — a intrat în producţie. Ea are o capacitate de 33 000 t/an acid sulfuric şi 13 000 t/an P_2O_5 superfosfat simplu granulat. Cea mai mare parte din energia necesară instalaţiei va fi realizată din aburul supraîncălzit şi la presiune înaltă obţinut ca produs secundar la fabricarea acidului sulfuric. Aceasta va reduce mult preţul de cost al produselor.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 20.

L.B.

Societatea Dharamsi Morarji Chemical Co. Ltd. va construi o nouă instalaţie pentru producerea superfosfatului simplu şi a acidului sulfuric la Amreli, India. Noua instalaţie va avea capacitatea de 33 000 t/an acid sulfuric şi 66 000 t/an superfosfat simplu şi va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an.

Phospharus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 20

L.B.

Societatea South East Sose Manufacturing Company din Taiwan va extinde capacitatea de producere a sulfatului de potasiu. Noua instalaţie construită va intra în producţie în acest an şi va mări capacitatea de producere a sulfatului de potasiu de la 17 000 la 37 000 t/an. O parte din producţie va fi utilizată pentru export. Noua instalaţie va produce, de asemenea, fosfat dicalcic şi clorură de calciu.

Phosphorus and Potassium, nr. 139, sept.-oct. 1985, p. 20

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Tendințe actuale în domeniul bioenergiei. II

În nota anterioară au fost prezentate importanța biomasei ca resursă energetică și stadiul actual al unor probleme energetice de mare utilitate, iar în această notă se expune stadiul actual al cercetărilor în domeniul resurselor de biomasă, precum și cel al cercetărilor privind mijloacele de conversie a biomasei în energie.

Dintre toate resursele de biomasă pentru bioenergie, lemnul constituie resursa cea mai importantă. În vederea sporirii producției de masă lemnoasă pe unitatea de suprafață cultivată, specialiștii au introdus culturi intensive cu rotație scurtă, în care arborii sînt plantați la o densitate maximă și recoltați la un interval relativ scurt după plantare. Terenurile destinate unor culturi intensive cu rotație scurtă sînt pregătite în mod deosebit înaintea plantării, folosindu-se, uneori, îngrășăminte și erbicide, care să asigure o creștere rapidă a arborilor.

Speciile de arbori de mare productivitate trebuie astfel selecționate încît, după tăiere, aceștia să crească din nou, din rădăcinile sau din butucii rămași, cea de-a doua recoltă fiind de cele mai multe ori mai bogată în masă lemnoasă decît prima. Această operație, care constă din mai multe tăieri ale crengilor formate după o singură împădurire, produce mai multă masă lemnoasă decît o împădurire convențională. Tăierea crengilor în vederea obținerii masei lemnoase pentru bioenergie se face, în funcție de specia de arbori cultivați, o dată la 2—10 ani, timp ce în silvicultura convențională această operație, în funcție de specie, se face o dată la 20—30 de ani, situație în care culturile intensive asigură o durată de recuperare a investițiilor mult mai scurtă decît în silvicultura convențională.

Proprietatea de formare a crengilor din rădăcini sau din butucii rămași după tăierea arborilor se întîlnește la multe specii de esențe moi și mai puțin la speciile de esențe tari.

Departamentul Energiei din S.U.A. (DOE) a inițiat în ultimii ani un amplu program de cercetări pentru elaborarea unor tehnologii specifice condițiilor de climă și sol ale acestei țări în vederea perfecționării culturilor intensive, cu rotație scurtă.

Cercetările din acest domeniu se desfășoară în următoarele direcții:

— obținerea unor specii noi prin selecție controlată genetic;

— folosirea unor îngrășăminte, antidăunători și biostimulatori destinați să sporească producția de masă lemnoasă pe unitatea de suprafață;

— studierea efectelor economice ale fiecărui factor, care duce la creșterea cantității de biomasă.

Programul de recoltare a masei lemnoase prin rotații scurte, denumite prescurtat SRWCP, a început acum 8 ani, timp în care s-au studiat peste 50 de specii de arbori diferiți. În prezent, toate aceste culturi se află în stadiul de recoltare a crengilor după o primă tăiere. Din experiența acumulată pînă în prezent (cercetările continuă cu noi specii cu genom modificat), se desprind următoarele concluzii:

— îngrășămintele și ierbicidele sînt factorii hotărîtori ai sporului de masă lemnoasă obținut, în timp ce irigațiile nu au o pondere atît de importantă;

— tehnici îmbunătățite de împăduriri și de control contribuie la supraviețuirea a minimum 75% din puieții plantați;

— la anumite specii de esențe tari, este posibilă reproducerea prin culturi de țesuturi, în condiții foarte eficiente;

— măsurile legate de culturile intensive experimentale efectuate nu pot compensa, în unele cazuri, deficiențele unor soluri foarte sărace;

— productivitatea sporită obținută prin studii de selecție clasică se poate obține în cazul speciilor de arbori subtropicali, în timp ce pentru restul speciilor sporul de productivitate se poate obține numai prin modificări genetice;

— ponderea cea mai mare în costul masei lemnoase obținute prin acest program o au cheltuielile de împădurire și de recoltare.

În anul 1987, cînd se va încheia o primă etapă a programului SRWCP se vor putea prezenta concluzii asupra următoarelor probleme:

— o definire a condițiilor în care culturile intensive cu rotație scurtă sînt eficiente, din punct de vedere economic;

— o descriere a celor mai eficiente culturi, în funcție de condițiile de climă și sol;

— o estimare a potențialului național de producție de biomasă prin această metodă.

Printre arborii selecționați pînă acum și obținuți în culturi intensive cu rotația scurtă, există specii selecționate de plopi și sicomori. Majoritatea cercetărilor se efectuează în facultățile de specialitate ale universităților de stat din S.U.A.

Cercetările s-au axat pe obținerea unor plante viguroase și pe controlul buruienilor, experimentîndu-se o gamă largă de erbicide, mai ales în primele faze de creștere a arborilor. Terenul trebuie bine erbicidat înainte de plantarea puieților, sporul de masă lemnoasă fiind, în acest caz, substanțial. De asemenea, s-au studiat specii de arbori fixatoare de azot, singuri sau împreună cu alte specii. În ceea ce privește efectul administrării de îngrășăminte chimice, s-a constatat că în general, acesta apare abia în al doilea an de la implantare, constînd în creșterea productivității de masă lemnoasă pe unitate de teren cultivat de 2 pînă la 4 ori.

Deși irigarea acestor păduri artificiale duce la o creștere importantă a masei lemnoase, în unele cazuri, analizele economice au dovedit că sporul de productivitate produs de irigații nu amortizează cheltuielile legate de costul instalațiilor și al exploatării acestora. Un moment foarte important din punct de vedere economic este cel al recoltării masei lemnoase. Din culturile realizate pînă acum cu diferite specii, cu sau fără folosirea de îngrășăminte, insecticide, erbicide sau irigații, în 382 de teste diferite s-a ajuns la o producție de 5,6 t masă lemnoasă uscată pe hectar și an, dar specialiștii apreciază că, învățînd din greșelile făcute și din experiența acumulată, productivitatea acestor culturi poate fi mărită cu cel puțin 125%, iar, în unele zone geografice, în care condițiile pedoclimatice sînt mai favorabile, folosind în cultură anumite specii selecționate, se poate ajunge la o producție de masă lemnoasă de peste 20 t masă lemnoasă uscată pe hectar și an.

Astfel, cercetătorii de la Universitatea din Arkansas, în colaborare cu serviciile forestiere ale Departamentului Agriculturii din S.U.A. au obținut în medie 23,4 t masă lemnoasă uscată pe hectar și an, cu zone cu o productivitate mare de pînă la 57,6 t masă lemnoasă pe hectar și an în culturi de pini selecționați.

Universitatea din Florida a obținut, din culturi selecționate de eucalipți, o producție de 22,5 t masă uscată lemnoasă pe hectar și an.

Cercetările axate pe dezvoltarea producției de biomasă lemnoasă pentru bioenergie se desfășoară în multe țări. Astfel, în Canada, pe baza acestor studii, s-a ajuns la concluzia că potențialul actual de biomasă lemnoasă uscată este de 112 mil. t/an și că acest potențial poate fi mărit, pînă în anul 2000, la 120 mil. t biomasă lemnoasă uscată/an, cantitate ce poate înlocui în combustie un consum de țiței de 950 000 barili/zi; 75% din această biomasă poate fi livrată consumatorilor la un preț de sub 45 $/t de biomasă lemnoasă uscată, iar, în unele regiuni, la chiar sub 30 $/t.

De altfel și în Canada întreaga activitate de cercetare în acest domeniu este integrată într-un amplu program intitulat „Energia din păduri" (ENFOR). Din suprafața totală a Canadei de 9,9 mil. km², 44% sînt acoperiți cu păduri, Canada avînd o suprafață împădurită de 3 ori mai mare decît Europa și un volum de masă lemnoasă de 2 ori mai mare. În Finlanda, se studiază competitivitatea biomasei lemnoase ca sursă energetică și posibilitățile noi de valorificare superioară a acesteia.

Studii similare se efectuează și în Nicaragua, Uniunea Sovietică, Franța, Suedia, Norvegia, Ghana, Olanda, precum și în multe alte țări din Africa, Asia și America Latină.

În Franța, din cercetările efectuate pînă acum, cea mai bogată sursă de masă lemnoasă o constituie culturile de plopi (42 t/an masă lemnoasă la hectar), dacă sînt tăiați la vîrsta de 5 ani. În Olanda, cu culturi similare, s-au obținut rezultate asemănătoare.

Interesante cercetări se desfășoară și pe linia combustibililor fluizi din biomasă.

Astfel, în Egipt, se studiază posibilitatea cultivării plantei Euphorbia în terenurile aride și semiaride care acoperă 95% din suprafața țării. Din cercetările făcute, a rezultat că plantele uscate conțin între 4,5 și 5,6% hidrocarburi similare celor din eterul de petrol. În Noua Zeelandă, se studiază posibilitatea utilizării uleiurilor vegetale ca aditivi la motorina destinată funcționării motoarelor Diesel. Tot pentru aditivi la motorină, se studiază în S.U.A. posibilitatea utilizării uleiului de soia obținut prin procedee convenționale și supus unui proces de eliminare a gumelor. Experimentările făcute au arătat că cele mai bune rezultate se obțin prin utilizarea unui amestec de o treime ulei de soia și două treimi motorină. Posibilitatea obținerii de hidrocarburi lichide combustibile din biomasă agricolă constituie obiectul unei acțiuni de cercetare la Universitatea de Stat din Arizona (S.U.A.). În acest scop, s-au cercetat peste 90 de materii prime diferite, de proveniență agricolă, urmărindu-se gazeificarea acestora urmată de lichefiere. În cadrul aceleiași universități, se studiază și posibilitatea obținerii de latexuri din specii de plante adaptate la zone aride.

La Universitatea din California, se studiază fotosinteza plantei *Euphorbia lathyris* pentru obținerea energiei și a unor substanțe utile. Din experiențele efectuate pînă acum, rezultă că se poate obține un extract ce poate fi cracat la benzină cu un randament de 8% din biomasa utilizată. Alte 20% din plantă constituie un amestec de hexoze care poate servi la fabricarea etanolului, iar reziduurile celulozice pot fi fermentate direct la alcool.

La Universitatea din Illinois se studiază transesterificarea grăsimilor vegetale, în vederea utilizării esterilor metilici și etilici ca înlocuitor de motorină, glicerina recuperîndu-se din proces.

În Japonia, se studiază problema obținerii de combustibili din biomasă marină. În acest scop, s-au amenajat ferme marine de 32 km² pentru culturi de Laminaria și de 16 km² pentru culturi de Sargassum. Laminaria a fost recoltată după 8 luni, iar Sargassum după 4 luni.

În Suedia, se studiază posibilitățile de utilizare a biomasei marine din *Phragmiteas australis*, costul cercetării fiind subvenționat de Departamentul Dezvoltării Resurselor Energetice. În cadrul unui program intitulat „Programul suedez de biomasă marină" s-au studiat mai multe specii de alge, ajungîndu-se la concluzia că unele dintre ele, în special *Ulva lactuca*, crește, în medie, cu 10—15% pe zi pretîndu-se la culturi mari, produsele acesteia ajungînd la 100 t substanță uscată pe hectar și an. În paralel, s-au extins și cercetările axate pe extracția de produse chimice și de medicamente, precum și la fermentarea reziduurilor rezultate din extracție, pentru obținerea alcoolului etilic.

Un alt mijloc de obținere a bioenergiei îl constituie valorificarea bioxidului de carbon cu ajutorul fotosintezei. În acest sens, la Universitatea din Toronto (Canada) s-au pus la punct tehnici adecvate pentru fixarea de către alge a bioxidului de carbon prin fotosinteză (cele mai bune rezultate obținîndu-se cu ajutorul algelor din specia *Chlorella*). Hidrații de carbon rezultați prin fotosinteză (din care aproape 90% sînt polimeri) sînt hidrolizați enzimatic la monomeri. Pentru transformarea monozaharidelor în combustibili lichizi se folosesc cu rezultate bune bacteriile de tipul *Arthrobacter* AK 19, *Clostridium acetobutilicum*, *Candida 107* și *Saccharomyces cerevisiae*.

Producția fotochimică a hidrogenului din apă și substraturi organice prin biocataliză constituie obiectul unui amplu program de cercetare ce se desfășoară în Anglia. Lucrările sînt subvenționate atît de Comisia Comunității Europene, cît și de Universitatea din Londra.

Rezultatele obținute duc la concluzia că este posibilă producția fotochimică continuă a hidrogenului și a nicotinamidei dinucleotidfosfatului folosind o cianobacterie imobilizată. Ca transportori eficienți de electroni din fotosistemul cloroplastic la hidrogenază, s-au dovedit a fi compuși de cobalt și wolfram, precum și platină coloidală.

Membranele de cloroplaste au fost fixate pe burete de poliuretan care păstrează activitatea fotosintetică de transport de electroni timp de 5 h. Celulele de *Chloroglea fritschii* imobilizate pe burete, produc hidrogen în prezența hidrogenazei sau a catalizatorilor de platină. Alte specii de microorganisme suspendate în soluție sau imobilizate pe agar sau alginat permit, de asemenea, obținerea hidrogenului din apă. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu ajutorul cianobacteriilor imobilizate pe spume poliuretanice, procedeul fiind posibil de industrializat.

În Franța, Laboratorul de tehnologie enzimatică de la Compiegne cercetează sisteme pentru obținerea hidrogenului prin biofotoliza apei. În cadrul acestor cercetări, producția fotochimică a hidrogenului a fost realizată cuplînd membrane de cloroplaste imobilizate pe o matrice alcătuită din ser de albumină bovină și glutaraldehidă cu hidrogenază, provenită din Desulfovibrio gigas.

Universitatea Missouri din Columbia studiază optimizarea producției de hidrogen din biomasă prin ingineria genetică a unor bacterii. Producția biofotochimică a hidrogenului a fost realizată cu ajutorul unei culturi mixte de *Cellulomonas capsulata* și *Rhodopseudomonas capsulata*.

La Colegiul Medical al Universității Columbia se studiază obținerea hidrogenului din apă, folosind lumina ca sursă de energie, cu ajutorul unor pulberi de titanați platinizați, în care nu are loc o descompunere fotochimică a apei, ci o oxidare a pulberilor de titanați. Un domeniu de amplă activitate în biotehnologie este cel al conversiilor microbiene. Dintre multiplele procese de degradare microbiană, au o importanță deosebită pentru obținerea biocombustibililor fermentația (în principal pentru obținerea etanolului) și fermentație anaerobă (în principal pentru obținerea biogazului). Fermentația, care poate fi realizată cu ajutorul multor specii de drojdii și bacterii constă în conversia zaharurilor la etanol și bioxid de carbon. Deși fermentația alcoolică pentru obținerea de băuturi alcoolice este folosită de omenire de milenii, producerea de etanol anhidru destinat combustiei a fost realizată, în ultimele decenii, pe cale petrochimică prin hidratarea etilenei. Creșterea prețului țițeiului din ultimii 12 ani a reactualizat însă obținerea etanolului prin fermentația biomasei și a generat noi cercetări, care au permis îmbunătățirea substanțială a procedeelor convenționale și chiar trecerea de la utilizarea amidonului, la utilizarea celulozei. Fermentația anaerobă care constă din degradarea biomasei la bioxidul de carbon 40% și metan 60% (biogaz) poate transforma în gaze combustibile o gamă largă de deșeuri organice menajere industriale și agricole care, nevalorificate astfel, ar polua mediul înconjurător. Fermentație anaerobă are loc și în natură în cazul în care există condițiile corespunzătoare ca bacteriile anaerobe să se poată dezvolta.

Această succintă enumerare a posibilităților de valorificare a biomasei în vederea obținerii de resurse bioenergetice nu poate fi încheiată fără menționarea procedeelor de conversie termică a acesteia, obținîndu-se astfel combustibilii lichizi sau gazoși.

În regiunile în care producția de masă lemnoasă este abundentă, aceasta este folosită la obținerea energiei prin combustie directă, procedeu căruia i s-au adus în ultimii ani perfecționări substanțiale.

În acest sens, de exemplu, s-a îmbunătățit cu sută la sută randamentul cuptoarelor de ardere a lemnelor, lucru deosebit de important, dacă se ține seama de faptul că 90% din energia necesară unei jumătăți din populația globului provine din arderea biomasei lemnoase. S-au pus la punct procedee cu eficiență sporită pentru combustia deșeurilor agricole, forestiere, precum și a celor provenite din industria hîrtiei și celulozei. Ca urmare a acestor măsuri, într-un număr tot mai mare de orașe care dispun de biomasa lemnoasă, aceasta a început să înlocuiască combustibilii proveniți din fracțiunile petroliere. S-au pus la punct tehnici noi de valorificare superioară a gunoaielor provenite din orașe. Acestea, după ce sînt fracționate cu recuperarea metalelor și a sticlei, sînt introduse în incineratoare perfecționate, cu valorificarea căldurii sub formă de abur și electricitate. În aceste condiții, volumul total al reziduurilor se reduce la o pătrime din cel inițial.

(Continuare la p. 264)

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Noi posibilităţi de utilizare a spectroscopiei Mössbauer. Autorul ilustrează, pe baza unor rezultate de cercetare caracteristice, provenite în primul rînd din propriile sale lucrări, posibilităţile de utilizare mai recente ale spectroscopiei Mössbauer în diverse domenii ale chimiei coordinative şi ale chimiei soluţiilor. El prezintă aplicarea concepţiei de scindare cvadrupolă parţială la determinarea numărului de coordinare şi a configuraţiei complecşilor anorganici, rolul jucat de rezultatele studiului Mösbbauer asupra relaxării paramagnetice de spin în cunoaşterea structurii soluţiilor, iar, în final, noile metode de utilizare a spectroscopiei Mössbauer în chimia soluţiilor, metode bazate pe determinări efectuate pe lichidele legate în porii suportului denumit „sticlă avidă de apă".

BURGER, K., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 8, aug. 1985, p. 309—315.

A.W.

Nomograme pentru determinarea compoziţiei de echilibru al fazelor în sistemul $CaO-P_2O_5-H_2O$. Diagrama $CaO-P_2O_5-H_2O$ reflectă valorile solubilităţilor componentelor care intervin în procesul de prelucrare a fosfaţilor naturali, în vederea producerii de îngrăşăminte chimice sau de furaje. Deoarece diagrama de mai sus nu este suficientă pentru stabilirea condiţiilor tehnologice de lucru, pe baza datelor experimentale, au fost construite nomograme care permit stabilirea raportului dintre substanţele componente ale sistemului, în vederea obţinerii unor compoziţii de echilibru dorite ale fazelor. Cu ajutorul nomogramelor, s-au cercetat reacţiile ortofosfaţilor de calciu din sistemul $CaO-P_2O_5-H_2O$ şi s-a stabilit că variaţia compoziţiei componentelor din sistem este condiţionată nu numai de solubilitatea fosfaţilor, ci şi de natura reactanţilor din materia primă şi de raportul dintre aceştia.

SAPKIN, M.A., ZIANA, K şi ZINIUK, R.I., J. Pricl. Him., **58**, nr. 9 sept. 1985, p. 1955—1960.

G.G.

Echilibrul vapori-lichid al sistemelor binare apă—clorură de calciu şi etanol—clorură de calciu de la 30 la 95°C. Scopul studiului efectuat de autori a fost verificarea şi extinderea pînă la 95°C a cunoştinţelor cu privire la comportarea la echilibrul vapori—lichid a soluţiilor apoase şi etanolice de clorură de calciu. Cercetările au fost efectuate cu soluţii de concentraţii variind între circa 3% în greutate şi aproape de saturaţie, în domeniul de temperaturi de 30—95°C. Datele obţinute au fost folositoare pentru dezvoltarea şi evaluarea unor modele termodinamice pentru descrierea cantitativă a influenţei sării în sisteme de electrolit în solvent. Modelul pentru coeficienţii de activitate ţine seamă atît de solvatarea sării, cît şi de forţele de interacţiune, pe domeniu redus, existente între speciile solvatate şi solvent. Pentru sistemele studiate au mai fost stabilite densităţile soluţiilor în domeniul de temperaturi de 20—50°C şi indicii de refracţie la 20°C. Valorile obţinute au fost raportate şi corelate empiric ca funcţii de concentraţia sării la diferite temperaturi. Concordanţa între datele obţinute de autori şi cele raportate în literatură pentru aceeaşi temperatură şi aceeaşi compoziţie este satisfăcătoare. Valorile numerice pentru parametrii modelului pentru întregul domeniu de temperaturi şi compoziţii au fost obţinute printr-o analiză de regresie a datelor experimentale.

BRANDANI, V., DEL RE, G. şi DI GIACOMO, G., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 7—8, iul-aug. 1985, p. 392—399.

E.B.

Proprietăţi reologice interfaciale ale sistemelor de ţiţei—apă. I. Studiile au fost efectuate asupra unor ţiţeiuri diferite din Ungaria. Ca fază apoasă s-au utilizat apă distilată, soluţie de clorură de sodiu şi apă de zăcămînt. Vîscozitatea interfacială s-a determinat la 303 K, în domeniul vitezelor de forfecare de $10^{-3}-10^{2}\ s^{-1}$. Pe baza rezultatelor s-a stabilit că există diferenţe importante între viscozităţile interfaciale ale diferitelor sisteme. Peliculele formate la interfaţa ţiţei—apă prezintă de obicei o comportare la curgere nenewtoniană şi atît vîscozitatea interfacială, cît şi devierea de la curgerea newtoniană au crescut cu durata de contact. Electroliţii anorganici micşorează vîscozitatea interfacială. Conform rezultatelor experimentale, proprietăţile reologice ale straturilor interfaciale pot fi utilizate pentru caracterizarea şi identificarea sistemelor naturale de ţiţei—apă. S-a demonstrat de asemenea că viscozitatea interfacială poate avea un rol decisiv în fenomenele de dislocare a ţiţeiului, în procesele de schimb fazic, de formare a bancurilor de ţiţei. În consecinţă, proprietăţile reologice ale straturilor şi peliculelor interfaciale au un puternic impact asupra eficienţei de producere a hidrocarburilor.

LAKATOS-SZABO, J. şi LAKATOS I., Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 9· sept. 1985, p. 385—393.

A.W.

Conductanţa iodurii de potasiu în amestecuri trietilamină-apă. Trietilamina(Et_3N) este parţial miscibilă în apă la temperatura camerei. S-a măsurat conductanţa iodurii de potasiu în amestecuri Et_3N—apă de compoziţii care variază de la 0,1 la 62% mol de $Et_3N(X_f)$. la 15°C şi de la 0,1 la 35 la 10°C. Este observat efectul de separare atît al K^+ cît şi al I^- în aceste amestecuri de solvenţi. Sînt calculate coeficienţii de hidratare ale K^+ şi I^- din parametrul de mărime a_J, obţinîndu-se valorile opt şi, respectiv trei. Absenţa asocierii sării în amestecuri de solvenţi cu constanta dielectrică mică este explicată prin hidratarea puternică a ionilor în aceste sisteme de solvenţi.

THANGAVEL, S. şi MOOLEL, M.I., J. Indian Chem. Soc. **62**, nr. 4, apr. 1985, p. 289—294.

T.S.

Efectul impurităţilor de bor asupra reacţiei de suprafaţă a C_2N_2 pe suprafeţele de Rh policristalin şi de Rh(111). Autorii au studiat adsorbţia, desorbţia şi descompunerea C_2N_2 pe suprafeţe de Rh pure şi impurificate cu bor, prin metode spectroscopice de electroni Auger, de pierdere a energiei de electroni (în domeniul transferurilor de electroni), precum şi de desorbţie termică. Comportarea dicianului adsorbit pe folia de Rh puţin impurificată seamănă cu cea constatată pe Rh(111) pur. În cursul adsorbţiei, C_2N_2 s-a fixat pe suprafaţă sub formă moleculară (temperatura de vîrf a desorbţiei: $T_p = 380$ K) şi sub formă disociativă ($T_p = 736-703$ şi $630-614$ K), cu ruperea legăturii C-C. O parte din grupele de CN adsorbite au disociat în continuare cu formare de C şi N de suprafaţă. Difuziunea la suprafaţă a impurităţii de bor a cauzat modificări radicale. Desorbţia asociativă a grupelor de $CN_{(a)}$ a fost inhibată, încetînd complet la concentraţii mari de bor. În acelaşi timp, modificările de intensitate ale pierderilor de energie caracteristice pentru grupele de $CN_{(a)}$ au semnalat disocierea accentuată a acestor grupe. Descompunerea radicalului CN adsorbit este favorizată de legătura puternică B-N formată, în timp ce desorbţia de N_2 este împiedicată sub 1000—1200 K.

BUGYI, L. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 9, sept· 1985, p. 422—429.

A.W.

Fotoliza sării de potasiu a acidului tetracloroauric în alcool izopropilic. Sărurile acidului tetracloroauric, $HAuCl_4$, se utilizează în ultimii ani pentru înregistrarea informaţiei optice. Dată fiind actualitatea problemei, s-a cercetat aspectul fotochimic al proceselor care duc la depunerea aurului metalic sub acţiunea luminii. S-au cercetat spectrele de fluorescenţă şi de fosforescenţă ale $KAuCl_4$, determinîndu-se intensitatea iradiaţiei compusului studiat. Fotoliza $KAuCl_4$ dizolvat în alcool izopropilic a arătat că procesul de depunere a aurului are loc datorită unei reacţii monocuantice, într-o singură treaptă, avînd un caracter de transport de sarcină.

STUDZINSKI, O.P., SOKOLOVA, I.V., PLACENOV, B.T. şi KARTUJANSKI A.L., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Himi. i Him. Tehnol., **28**, nr. 9, sept. 1985, p. 10—13.

G.G.

Fotolize în UV şi vid a unor alchene bicromofore avînd o grupă hidroxil sau metoxicarbonil. Sînt prezentate rezultate obţinute la fotolizele directe la 185 nm a unor alchene bicromofore avînd o grupă hidroxil sau metoxicarbonil într-o poziţie alilică, homoalilică sau îndepărtată. Alchenele bicromofore examinate au fost: *trans*-2-buten-1-01, *cis*-3-hexen-1-01, geraniol, nerol, oleat de metil, elaidat de metil, acetat de *cis*-2-hexenil şi acetat de neril, multe din acestea fiind produse care apar în natură sau derivaţii lor imediaţi. S-a urmărit şi adecvarea apei ca solvent pentru fotoliza în UV şi vid folosind alchenoli solubili în apă, ţinînd seamă că mult timp solventul potrivit în UV şi vid a fost restrîns la hidrocarburi saturate aprotice, nepolare, şi chiar un alcool ca metanolul ca solvent protic, polar, nu poate fi folosit datorită coeficientului de extincţie de ordinul sutelor, în această regiune de lungimi de undă, în timp ce apa este transparentă la 185 nm. Ca produse principale ale fotolizei au fost izomerii geometrici; ei au fost detectaţi prin cromatografie de gaze. Randamentele de izomerizare au depins de natura grupei funcţionale şi poziţia acestuia: alchenolii alilici dau randamente mici, pe cînd funcţionalizarea la o poziţie îndepărtată şi esterificarea grupei hidroxil măresc randamentul de fotoizomerizare. Cercetările asupra fotochimiei alchenelor bicromofore nu numai că dau indicaţii asupra naturii dublei legături excitate, dar extind şi scopul şi limitările fotochimiei în UV şi vid.

INOUE, Y., GOAN, K. şi HAKUSHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2217—2220.

E.B,

Izomerizarea fotocatalitică a butenelor peste ZnO şi SnO_2. A fost studiată izomerizarea fotocatalitică a butenelor peste TiO_2 şi ZnO, constatîndu-se că 2-butena este mult mai reactivă decît 1-butena. Studii similare au fost extinse la SnO_2. S-a observat că pe cînd pe ZnO au loc izomerizări atît *cis-trans* cît şi de dublă legătură, pe SnO_2 se produce numai izomerizarea *cis-trans*, fără migrarea dublei legături. Această izomerizare este restrînsă de prezenţa de NO. Din rezultatele obţinute şi informaţiile dobîndite prin studii RES au fost trase următoarele concluzii: o moleculă de butenă interacţionează cu specia O^- fotoformată şi formează o specie de radical ca rezultat al ruperii legăturii C=C; izomerizarea fotocatalitică are loc printr-un asemenea intermediar radicalic; lipsa de reactivitate a 1-butenei este explicabilă pe baza conceptului că un intermediar, la care un electron neîmperechiat rămîne nereacţionat cu suprafaţa, este implicat în reacţie.

KODAMA, S., YABUTA, M., ANPO, M şi KUBOKAWA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2307—2310.

E.B.

Acţiunea electrocatalitică sinergetică a metalelor d asupra reacţiei de dezvoltare de hidrogen în procese electrochimice de importanţă economică. III. Influenţa electrocatalitică sinergetică a celor două metale d molibden şi cobalt poate fi aplicată in situ în timpul electrolizei clorurilor alcaline în celule cu membrană şi diafragmă prin simplu adaos de molibdat şi clorură de tris-(etilendiamino)-cobalt(III), în cantităţi mici. Metoda de activare electrocatalitică cu metalele d sinergetice dă caracteristici de polarizare superioare pentru reacţia de dezvoltare de hidrogen decît fiecare metal în parte, întrecînd chiar metalele nobile. Ea a deschis o cale ca să se ajungă la o dreaptă Tafel cu înclinaţie zero, atunci cînd se foloseşte o combinaţie adecvată de metale d trivalente, astfel încît domeniul densităţii de curent să corespundă la o viteză de reacţie de 1000 mA. cm^{-2}, adică se poate obţine un electrod efectiv eficient pentru reacţia de dezvoltare de hidrogen la densităţi de curent nu prea mari.

JAŠIĆ, M.M. şi LAČNJEVAC, Č.M., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 10, oct. 1985, p. 421—424.

E.B.

Studii cu privire la agenţi de colectare. VI. Aplicarea unor agenţi tensioactivi de tip β-dicetonă la flotaţia ionilor. Au fost folosiţi agenţi tensioactivi de tip β-dicetonă, adică 2,4-alcandionă, R_nA, drept agenţi colectori la flotaţie de ioni şi reactivi de extracţie. Testările au fost efectuate cu trei tipuri de R_nA, şi anume R_8A (2,4-undecandiona), $R_{12}A$ (2,4-pentadecandiona) şi $R_{18}A$ (2,4-henicosandiona). Prin metoda flotaţiei şi extracţiei de ioni s-a încercat îndepărtarea a opt tipuri de ioni de metal: Fe^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} şi Ca^{2+}. S-a constatat că dintre aceşti ioni, Cu^{2+} a fost flotat selectiv la $pH = 6$ de către R_8A şi $R_{12}A$. Ionii de metal au fost apoi extraşi cu R_nA într-un strat de benzen sub forma unor specii saturate de coordinare. Constantele de stabilitate ale complecşilor de metal pentru şapte metale, se găsec în ordinea: $Fe^{3+} > Ga^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} < Ca^{2+}$. Ordinea de selectivitate privind extracţia din amestecul de şapte ioni de metale la $pH = 6{,}0$ este ca şi ordinea privind constantele lor de stabilitate. Se discută diferenţa dintre proprietăţile R_nA ca agent colector la flotaţia de ioni şi ca reactiv de extracţie. Atît R_nA cît şi ionii de metal pot fi recuperaţi din spumă, după dispersarea acesteia în benzen, cu adaos de acid mineral. (R_nA se recuperează din stratul benzenic, iar ionii de metal din stratul apos cu adaosul de acid mineral).

KOIDE, Y., KITAOKA, S. şi YAMADA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2456—2460.

E.B.

Efectul agenţilor de suprafaţă cationici şi anionici asupra reacţiei sulfitului de sodiu şi clorurii de benzil. S-a studiat cinetica reacţiei clorurii de benzil cu sulfit de sodiu în prezenţa bromurii de cetiltrimetilamoniu (CTAB) şi laurilsulfatului de sodiu (NaLS), la diferite concentraţii în amestecuri DMF—apă, la 35, şi respectiv, în amestecuri DMF—apă 40:60 (v/v) şi metanol—apă, la 30°C. S-a constatat că reacţia urmează o cinetică de ordinul doi şi constantele de viteză cresc cu mărimea concentraţiei de CTAB sau descresc cu creşterea concentraţiei de NaLS. S-a studiat efectul compoziţiei solventului şi a sărurilor asupra vitezei de reacţie în prezenţa CTAB. De asemenea s-a determinat concentraţia critică a micelelor în amestecuri de solvenţi.

PRADHAN, P.C., MISHRA, S· şi SINHA, B.K., J. Indian Chem. Soc. 62, nr. 4, apr. 1985, p. 295—297.

T.S.

Vitezele de reacţie şi mecanismul pentru reacţiile cetenelor cu radicali OH în aer, la 299±2 K. Au fost măsurate constantele de viteză pentru reacţiile radicalilor OH cu patru tipuri de cetene simple: cetena, metilcetena (MC), etilcetena (EC) şi dimetilcetena (DMC). Măsurătorile au fost efectuate în aer, la 299±2 K, folosind o metodă de reacţie competitivă. Ca sursă de radicali OH s-a recurs la fotoliza în aer a CH_3ONO. Vitezele de reacţie obţinute au fost $(1{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-11}$ pentru cetenă, $(7{,}6 \pm 1{,}4) \cdot 10^{-11}$ pentru MC, $(11 \pm 3) \cdot 10^{-11}$ pentru EC, $(10 \pm 3) \cdot 10^{-11}$ pentru DMC, valorile fiind exprimate în $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$. În reacţiile dintre OH şi cetenă, MC şi DMC, au fost detectate ca produse de reacţie compuşii carbonilici: HCHO, CH_3CHO şi CH_3COCH_3, cu randamente peste 70%. Mecanismul reacţiei dintre OH şi cetene este discutat în termenii atît ai dependenţei liniare a logaritmilor constantelor de viteză de potenţialul de ionizare, cît şi ai rezultatelor obţinute la analiza produselor.

HATAKEYAMA, S., HONDA, S., WASHIDA, N. şi AKIMOTO H. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2157—2162.

E.B·

Influenţa solventului asupra vitezei procesului de reducere a *n*-nitroanilinei cu hidrogen pe catlizator de nichel. S-a cercetat procesul de reducere a *n*-nitroanilinei în soluţii apose de alcool izopropilic şi în soluţie 0,01 *n* NaOH, pe un catalizator de nichel, cu dimensiunea medie a particulelor de 2 microni, la presiune standard şi la temperaturi cuprinse între 298 şi 323 K. Au fost calculate valorile vitezelor de reacţie şi ale energiilor de activare pe

suprafaţa catalizatorului. S-a stabilit că, în cazul soluţiilor apoase de alcool izopropilic, viteza de reacţie creşte proporţional cu creşterea conţinutului de apă, iar în cazul soluţiei de 0,01 *n* NaOH atinge valori maxime.

NIŞCENKOVA, L.G., FILIPPENKO, L.K. şi VOLKOVA, N.I., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii Himi. i Him. Tehnol., **28**, nr. 9, sept. 1985, p. 51—58.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Sistem laser cu construcţie modulară pentru determinarea mărimilor fizice în gaze. Procedee de măsurare induse cu laser pot fi utilizate pentru determinarea, cu un mare grad de rezoluţie locală şi temporară, fără contactare şi astfel nedestructiv, a unor parametri, ca: densitatea, concentraţia, temperatura şi viteza de curgere în gaze. Un sistem cu laser construit modular, bazat pe tehnica de fluorescenţă, pe difracţia Mie, Rayleigh şi Raman (lineară şi CARS — difracţie Raman coerentă şi anti-Stokes) oferă posibilitatea măsurării punctiforme, iar în cazul unei configuraţii corespunzătoare şi a înregistrării simultane a suprafeţei unor cîmpuri întregi şi a structurii lor.

LEIPERTZ, A., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 11, noiemb. 1985, p. 802—805.

A.W.

Teledeterminarea şi analiza probelor de gaze periculoase. Detectarea rapidă şi sigură a gazelor periculoase în aer este o sarcină foarte importantă, dar şi dificilă, care la ora actuală nu poate fi încă soluţionată în mod mulţumitor. Din această cauză se impun completări ale tehnicilor de determinare convenţionale. O metodă recentă, cu un domeniu de utilizare foarte larg, este detectarea gazelor cu ajutorul laserului. Această tehnică exploatează faptul că razele laser pot interacţiona pe traseul lor în aer, în mai multe moduri cu impurităţile din aer. Pentru detectarea gazelor, deosebit de indicate sînt acele interacţiuni care duc la absorbţie, fluorescenţă sau difracţie Raman. Sub aspect tehnic, absorbţia este cea mai convenabilă. Domeniile de utilizare a tehnicii laser de analiză sînt protecţia mediului ambiant, securitatea muncii, controlul tehnologic şi controlul de calitate.

WIESEMANN, W., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 10 (oct. 1985, p. 670—671.

A.W.

Descrierea formei curbelor termoanalitice, I: Utilizarea unor cantităţi empirice pentru caracterizarea formei şi reproductibilităţii picurilor de DSC; II: Evaluarea constantelor cinetice cu ajutorul parametrilor empirici caracterizînd forma picului. I. S-a studiat posibilitatea descrierii formei curbelor termoanalitice ridicate la o viteză de încălzire constantă, cu ajutorul unor cantităţi empirice. Parametrii cercetaţi au inclus temperaturile punctelor caracteristice ale picului, diferenţele de temperatură, momente matematice etc. Pe baza parametrilor a fost evaluată reproductibilitatea curbelor DSC ale deshidratării hidroxidului de aluminiu şi s-a scos în evidenţă importanţa alegerii consecvente a liniei de fond. II. Pe curbe termoanalitice simulate s-a studiat efectul exercitat asupra parametrilor empirici caracterizînd forma picului (sau a treptei, în cazul curbelor integrale) de către zgomotele înregistrate şi de incertitudinea liniei de fond, precum şi dependenţa acestor parametri de constantete ecuaţiei cinetice $dx/dt = A \cdot \exp.(-E/RT)(1-\alpha)^n$ frecvent utilizate. Avînd în vedere reproductibilitatea experimentală a curbelor DSC ale $Al(OH)_3$, rezultatele au arătat că constantele cinetice pot fi evaluate pe baza parametrilor empirici din curbele cu viteza de încălzire constantă. Autorii au elaborat o metodă pentru această evaluare şi eficacitatea ei care a fost confruntată cu cea a ajustării prin modelul celor mai mici pătrate.

POKOL GY., şi GÁL, S. (I), resp. (I) + PUNGOR J. (II), Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 9, sept. 1985, p. 404—411—422.

A.W.

Metode de ionizare blîndă pentru analiza prin spectrometrie de masă a agenţilor tensioactivi. Se descrie analiza prin spectrometrie de masă a agenţilor tensioactivi cationici, neionici, şi anionici, cu ajutorul metodelor de ionizare blîndă ("soft ionization"). Spectrele de masă de ioni pozitivi şi negativi obţinute prin ionizare chimică directă şi bombardament cu atomi rapizi furnizează informaţii asupra structurii şi masei moleculare. Dacă nu se dispune de desorbţie de cîmp, bombardamentul cu atomi rapizi este metoda ce trebuie aleasă pentru analiza agenţilor tensioactivi ionici. Se arată că ionizarea chimică directă este indicată pentru analiza agenţilor tensioactivi neionici termolabili, cum sînt derivaţii de zahăr. Prin înregistrarea ionilor negativi, se pot obţine informaţii privind masa moleculară fără tratament prealabil chimic, chiar în cazul agenţilor tensioactivi anionici. Pentru determinarea distribuţiei maselor moleculare, rezultatele spectrometriei de masă prin bombardament cu atomi rapizi sînt comparate cu rezultatele unei metode convenţionale de analiză prin cromatografie de gaze. Metoda prin spectrometrie de masă permite evitarea unei preparări greoaie a probei. În concluzia articolului se arată că, prin intermediul metodelor de ionizare blîndă, se pot obţine, în cazul agenţilor tensioactivi termolabili, informaţii privind: masa moleculară şi distribuţia masei moleculare, structura, natura grupelor hidrofile, felul şi lungimea catenei părţii liofile a moleculei, gradul de etoxilare, amestecurile. Drept avantaje ale metodei se menţionează specificitatea, sensibilitatea, rapiditatea, în special la analizele de amestecuri, iar ca dezavantaj, preţul instrumentelor.

OTT, K.H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 10 oct. 1985, p. 377—382.

A.W.

Cu privire la caracterizarea analitică a compuşilor fenolici, obţinuţi din extracte Phenosolvan cu ajutorul cromatografiei de gaze cu coloane capilare. Extractele Phenosolvan sînt produse secundare provenite de la înnobilarea pe cale carbochimică a cărbunelui brun brut. Ele sînt amestecuri multicomponente formate mai ales din fenoli mono- şi polivalenţi şi sînt valorificate în prezent numai prin separarea distilativă a componentelor cu puncte de fierbere joase (fenoli, crezoli, xilenoli). Dezvoltarea şi aplicarea unor procedee pentru obţinerea altor componente valoroase necesită existenţa unor tehnici analitice eficiente. O metodă frecventă aplicată este cromatografia de gaze. Autorii au aplicat această metodă folosind coloane capilare. Compuşii fenolici cu polarităţi diferite au fost separaţi direct sau sub forma derivaţilor lor de trimetilsilileteri (obţinuţi din fenoli cu hexametildisilazan), în coloane capilare, încărcate cu faze staţionare polare (Carbowax 20 M) sau nepolare (elastomer siliconic SE-30). Compuşii au fost identificaţi cu ajutorul indicilor de reţinere. Aplicarea metodei pentru caracterizarea unor amestecuri industriale de substanţe a fost prezentată pe exemplul obţinerii pirocatechinei din extracte Phenosolvan.

ZIMMERMANN, V., LAUTERBACH, M. şi JÄGER, G., Chem. Tech, (Leipzig), **37**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 476—478.

E.B.

Naftoxiacetilacetofenona ca agent selectiv pentru determinarea fierului. Este prezentată o metodă nouă, spectrofotometrică pentru microdeterminarea fierului utilizînd naftoxiacetilacetofenona (NAA). Complexul se formează instantaneu, la rece, la $pH = 5,5$ şi poate fi extras în toluen. Prezintă absorbţie maximă la 390 nm, iar legea Beer este respectată în domeniul 0,5—8,0 μg Fe ml^{-2}. Complexul este stabil şi senzitivitatea determinării este 0,008 ug Fe cm^{-2}. Nu se constată interferenţe cu ionii comuni. Metoda este simplă, rapidă, selectivă şi poate fi utilizată satisfăcător pentru determinarea fierului din medicamente şi minereuri.

DESHMUKH, M.B., AMBHORE, D.P. şi JOSHI, A.P., J. Indian. Chem. Soc. **62**, nr. 4, apr. 1985, p. 313—315.

T.S

Determinarea parabenilor eliberaţi din capsulele moi gelatinoase în trigliceride ale acizilor graşi vegetali saturaţi, prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă. Avînd în vedere că la analiza cromatografică în strat subţire de control a unor forme farmaceutice apar pete străine care, prin eluţii cu amestecuri eluente cu diferite lungimi ionice, comparativ cu standarde de referinţă, se dovedesc a fi datorate parabenilor utilizaţi drept conservanţi şi datorită faptului că prezenţa acestora nu apare în tipizatele studiate ci în capsulele moi de gelatină, s-a analizat eliberarea eventuală a etil şi propilparabenului prin cromatografie în strat subţire de înaltă performanţă. Ca ingrediente active s-au folosit diazepamul şi gefarnatul şi ca vehicul trigliceride ale acizilor graşi vegetali. Confirmarea speciei de substanţe corespunzător picurilor apărute pe cromatograme s-a obţinut reelaborînd, prin calculator HP 85, cromatogramele depozitate într-un disc moale. După confirmarea calitativă, produsele au fost determinate cantitativ, utilizînd aceiaşi eluenţi, dar în condiţii isocratice cu 50% eluent A (tampon fosfat) şi 50% eluent B (acetonitril Lichrosolv).

FACCHINI, G., FILIPPE, G., VALIER, R. şi NARNETTI M., Boll. Chim. Farm., 124 nr. 7, 1985, p. 340—344.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Ciclohexafosfatul de aluminiu. Au fost stabilite pentru întîia dată condiţiile de sinteză a unui nou compus — ciclohexafosfatul de aluminiu, $Al_2P_6O_{18}$. Sinteza s-a efectuat pe baza reacţiei dintre Al_2O_3 p.a. şi $NH_4H_2PO_4$ p.a. Materiile prime s-au omogenizat, s-au presat şi s-au sinterizat la 550°C, timp de patru ore. S-au obţinut cristale prismatice, bine formate, de $Al_2P_6O_{18}$. S-au determinat parametrii reţelei cristaline ale noului compus.

KANEPE, Z.I., KONSTANT, Z.A., şi KRASNIKOV, V.V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 25, Neorg. Materiali, nr. 9, sept. 1985, p. 1552—1554.

G.G.

Amiloxi şi benziloxisiloxani. Esterii silicaţi sau oxisiloxanii pot fi dezvoltaţi şi utilizaţi ca substituenţi pentru siliconi. Amiloxi- şi benziloxisiloxanii au fost obţinuţi din reacţia alcoolilor *n*-amilic şi benzilic şi a amestecurilor lor apoase cu $SiCl_4$, în fază lichidă. Au fost determinate proprietăţile lor; indicele de refracţie tensiunea superficială, căldura specifică, coeficientul de expansiune, conţinutul de silice, masa moleculară, punctul de inflamabilitate, vîscozitatea şi variaţia ei cu temperatura şi presiunea, coeficientul de vîscozitate-temperatură. Pe baza datelor experimentale s-au propus structurile esterilor obţinuţi.

KRISHNASAMY, V. şi JANARDHANAN, B., J. Indian Chem. Soc. 62, nr. 4, apr. 1985, p. 275—278.

T.S.

Studii cu privire la formarea de complecşi de Np(V) cu liganzi anorganici cu ajutorul extracţiei cu solvent cu 2-tenoiltrifluoracetonă şi 1,10-fenantrolină. II. Fluoro-, sulfato- şi fosfato-complecşi. În continuarea studiului lor cu privire la constantele de formare ale unor complecşi de Np(V) cu cîţiva liganzi organici şi ionul carbonat, cu ajutorul metodei de extracţie cu solvent folosind 2-tenoiltrifluoracetona (TTA) şi metiltrioctilamoniu sau TTA şi 1,10-fenantrolină (phen), autorii au cercetat formarea complecşilor de Np(V) cu ionii fluorură, sulfat şi fosfat folosind extracţia cu solvent cu TTA şi phen în $NaClO_4$ 1 mol dm^{-3}, la 25°C. Extracţiile au fost efectuate la diferite valori de *p*H. S-a constatat că în prezenţa fosfatului ca agent complexant, există posibilitatea formării diferitelor tipuri de complecşi, cu participarea ionilor $H_2PO_4^-$ şi HPO_4^{2-}.

INOUE, Y. şi TOCHIYAMA, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2228—2233.

E.B.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Sistemul SnSe—Sb. Pentru prima dată a fost cercetat complet sistemul SnSe—Sb în întregul interval al concentraţiilor. Aliajele din sistemul SnSe-Sb au fost sintetizate din SnSe (obţinut în prealabil prin sinteză directă din elemente) şi Sb metalic, la temperatură de 900°C, în fiole de cuarţ vidate şi sudate. Probele obţinute s-au recopt apoi timp de 250 ore la temperatura de 550—570°C. A fost trasată diagrama de echilibru a sistemului, care este de tip monotectic. Au fost determinate valorile termo- şi electroconductibilităţilor soluţiilor solide de tipul $(SnSe)_{1-x}Sb_x$.

ALIDJANOV, M.A., ALIZADE, M.Z. şi GURŞUMOV, A.P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 9, sept. 1985, p. 1471—1472.

G.G.

Polimorfismul nitrurii de bor. În procesul de sinteză a materialelor supradure pe bază de nitrură de bor, BN, se utilizează transformările polimorfe ale BN la temperaturi şi presiuni ridicate. În vederea elucidării transformărilor cristaline care au loc în BN, s-a efectuat un studiu roentgenografic prin care s-a pus în evidenţă transformarea în prima etapă a BN de tip grafitic, în formă cristalină de tip Würzit, urmată de sinterizarea acesteia la temperaturi ridicate (1400°C) cu formare de BN de tip sfalerit, stabilă. Au fost puse în evidenţă diferitele tipuri de legături interatomice, corespunzătoare structurilor cristaline identificate.

PALATNIK, L.S., GLADKIH, L.I., KOLUPAEVA, Z.I. şi GABARAK, M.N. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 9, sept. 1985, p. 1495—1499.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Caracterizarea fizico-chimică, puritatea şi metoda de dozare a acidului 3α, 7β-dihidroxi-12-cetocolanic(SF-482). Pentru caracterizarea fizico-chimică a acidului 3α, 7β-dihidroxi-12-cetocolanic, în primul rînd a fost determinată compoziţia centezimală, spectrul de masă, spectrul în infraroşu, spectrul de rezonanţă magnetică nucleară şi spectrul în ultraviolet, cromatografia pe strat subţire şi în fază lichidă, verificîndu-se structura noii molecule, iar în al doilea rînd, au fost determinate constantele fizico-chimice caracteristice moleculei studiate. Din analiza elementară centezimală cu privire la carbon şi hidrogen rezultă valori teoretice foarte apropiate cu cele relevate de analiza elementară pentru $C_{24}H_{38}O_5$. Fragmentarea obţinută în spectrul de masă, benzile caracteristice anumitor grupări (OH, —COOH, —CO—) din spectrul în infraroşu, determinarea prezenţei unui dublet corespunzător celor trei atomi H din gruparea CH_3, a unui singlet corespunzător celor şase atomi H din grupările de la poziţiile 18 şi 19 suprapuse, a unor semnale ale protonilor metilenici ($-CH_2-$) şi metinici (—CH—) ai moleculei de sterol şi a unui semnal lărgit datorat hidrogenului din gruparea CH în 3α şi 7β din spectrul de rezonanţă magnetică nucleară obţinut la diferite concentraţii de acid 3α, 7β-dihidroxi-12 cetolanic, confirmă structura acestuia. Pentru caracterizarea ulterioară s-a efectuat un spectru în ultraviolet verificîndu-se maximul de absorbţie. O altă caracteristică esenţială legată de structura moleculei este solubilitatea acidul respectiv, fiind foarte solubil în alcool etilic, solubil în acetonitril şi insolubil în apă, alcalii şi acizi diluaţi. Cromatogramele obţinute prin cromatografie în strat subţire şi în fază lichidă caracterizează, de asemenea, substanţa analizată. Analizînd sinteza prezentei molecule s-au apreciat impurităţile posibile potenţiale care, după izolare au fost determinate prin cromatografie în strat subţire.

SPRINGOLO, V., FINARDI, G.P. şi COPPI, G., Boll. Chim. Farm., 124, nr. 7, iul. 1985, p. 329—339.

M.M.

Prepararea acizilor 2,3,3-trimetilbutanoic şi 3,3,4-trimetilpentanoic optic activi cu ajutorul catalizei asimetrice. În cadrul studiului lor, autorii au avut nevoie ca materii prime cei doi acizi *terţ*-butilalcanoici chirali: 2, 3, 3-tributilbutanoic şi 3,4,4-trimetilpentanoic. Deşi ambii acizi pot fi obţinuţi în formă optic activă prin metoda convenţională, procedura nu a atras autorii, deoarece în fiecare caz trebuiau sintetizaţi compuşii racemici. Ei au efectuat sintezele chirale prin hidrogenarea asimetrică, catalizată de ruteniu, a acizilor α,β-nesaturaţi corespunzători. Randamentele optice au fost 31,5, respectiv 22,7%. Acidul 3, 4, 4-trimetilpentanoic optic activ a fost obţinut şi prin hidrocarbonilarea asimetrică a 2, 3, 3-trimetil-1-butenei, dar cu randamente optice mai mici. Metoda nu poate fi aplicată la obţinerea acidului 2,3,3-trimetilbutanoic optic activ deoarece adiţia oxidului de carbon la dubla legătură a *terţ*-butiletilenei are loc cu o regioselectivitate nefavorabilă pentru prepararea acidului.

GLADIALI, S., CHELUCCI, G., MARCHETTI, M. şi AZZENA, U., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 7—8, iul-aug. 1985, p. 387—391.

E.B

Sinteze de esteri cu lipaze. Lipazele fac parte din clasa enzimatică a hidrolazelor şi acţionează pe suprafeţele-limită. Aceşti biocatalizatori scindează şi sintetizează esteri. Sintezele de esteri cu lipaze pot fi efectuate la temperaturi scăzute, în medii fiziologice, la presiune normală, în reactoare simple. Lipazele pot servi pentru prepararea de substanţe odorizante, oligomeri de esteri şi esteri de ceruri. Sinteza de mono-, di- şi trigliceride poate avea loc discontinuu sau continuu. De mare importanţă este sinteza stereospecifică a esterilor, care permite, printre altele, sinteza selectivă a esterului 1-mentolic din *dl*-mentolul iniţial. Lipazele regiospecifice, care catalizează transesterificarea în poziţiile 1 şi 3 ale trigliceridei, sînt utilizate pentru producerea, din uleiuri şi grăsimi ieftine, a unor produse valoroase, ca, de exemplu, înlocuitorul untului de cacao. Prin transesterificarea trigliceridelor şi metanolului se obţin esteri metilici ai acizilor graşi.

LAZAR, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 10, oct. 1985, p. 394—400.

A.W.

Influenţa α-tocoferolului asupra polimerizării metacrilatului de metil. α — Tocoferolul este o vitamină liposolubilă antioxidantă. Deoarece proprietatea antioxidantă este datorită formării radicalului de semichinonă prin oxidarea grupei hidroxil avînd un hidrogen activ, este de aşteptat ca α-tocoferolul să fie un inhibitor pentru polimerizarea vinilică. Studii RES de înaltă rezoluţie au arătat că la oxidarea fotolitică a α-tocoferolului se formează radicalul 6-cromaniloxil, dar acţiunea acestui radical asupra monomerilor vinilici nu este cunoscută. Autorul a studiat influenţa α-tocoferolului asupra fotopolimerizării (sensibilizată de benzoin-metil-eter) şi polimerizării termice (indusă de peroxid de benzoil) a metacrilatului de metil în aer şi în vid. El a găsit că în concentraţii mari, α-tocoferolul inhibă polimerizarea metacrilatului de metil, dar el este eficace în concentraţii mici pentru fotoiniţierea metacrilatului de metil în prezenţă de aer. Date spectrale arată că o parte de α-tocoferol este încorporată în catena polimeră formată. Influenţa α-tocoferolului ca iniţiator asupra altor monomeri vinilici a fost studiată de asemenea, găsindu-se că el acţionează asupra stirenului similar ca asupra metacrilatului de metil, dar acţionează cu greutate asupra cinamatului de etil.

AKABORI, S., MUNEGUMI, H., HABATA, Y., Y., SATO, S., KAWAZOE, K., TAMURA, C. şi SATO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2185—2191.

E,B.

INGINERIE CHIMICĂ

Experimente semiindustriale în ingineria de reacţie. Aparaturile şi instalaţiile industriale sînt clasificate de obicei în: instalaţii experimentale de laborator, instalaţii experimentale semiindustriale, instalaţii-pilot şi instalaţii industriale. Punctele de vedere pentru stabilirea acestei clasificări sînt legate de scopul folosirii: instalaţiile experimentale de laborator — exclusiv pentru cercetare; instalaţiile experimentale semiindustriale — predominant pentru cercetare; instalaţiile-pilot — în aceeaşi măsură pentru cercetare şi producţie; instalaţiile industriale — exclusiv pentru producţie. La instalaţiile experimentale semiindustriale cercetările sînt în mare măsură orientate tehnologic şi sînt efectuate cu scopul verificării cunoştinţelor obţinute în laborator cu privire la aplicabilitatea lor în condiţii apropiate celor din producţie. Sarcinile tipice ale unor asemenea instalaţii sînt: testarea soluţiilor principiale pentru tehnică, dezvoltarea produsului şi obţinerea mostrelor de produs pentru scopuri analitice şi aplicative, testarea materialelor şi cercetarea corelaţiilor din ingineria procesului. Instalaţiile experimentale semiindustriale sînt caracterizate printr-o gamă relativ mare a parametrilor şi sînt dotate cu o vastă tehnică de măsurare. La efectuarea construcţiei unei instalaţii semiindustriale intervin mult şi considerente economice. În articol se discută, pe bază de exemple, stadiul actual şi cîteva probleme tipice legate de instalaţii şi experimentări semiindustriale.

BULLE, H., TURCK, F. şi MÜLLER, W., Chem. Tech. (Leipzig). 37, nr. 10, oct. 1985, p. 411—413.

E.B.

Dinamica instalaţiilor chimice: aparatura pentru echilibrul lichid—vapori. Prezenta lucrare se încadrează în problematica generală legată de algoritmii numerici necesari pentru simularea comportării dinamice a aparaturii chimice. În ea se tratează problema „dinamicii neliniare" în cazul aparaturii pentru echilibrul lichid—vapori. Sînt discutate şi confruntate diverse tehnici de integrare numerică în cazul a două exemple: o cameră de „flash" şi o coloană de distilare. Din studiu se conclude că numai metodele de integrare de tip implicit sînt valabile pentru tratarea problemei simulării dinamice a proceselor chimice şi furnizează instrumentul matematic necesar pentru dezvoltarea şi analiza modelelor matematice pentru aparatura chimică.

RANZI, E., ROVAGLIO, M., PIERUCCI, S., BUSSANI, G. şi FARAVELLI, T., Ing. Chim. Ital., 21, nr. 7—8, iul-aug. 1985, p. 29—43.

E.B.

Reactor continuu cu cazan cu agitare pentru cercetarea reacţiilor eterogene în fază gazoasă sub presiune normală. În cadrul cercetărilor pentru dimerizarea olefinelor inferioare, unde dimerizarea etilenei are rol de reacţie-test pe catalizator $NiO-Al_2O_3/SiO_2$ pentru dimerizarea, mult mai importantă, a propenei sau a unor amestecuri de butene, s-a pus problema construirii unui reactor de laborator lipsit de gradienţi, pentru presiune normală, în vederea testării catalizatorului şi a cercetărilor asupra cineticii reacţiei. Reactorul stabilit este cu funcţionare continuă şi are un cazan prevăzut cu agitator. Viteza de agitare este variabilă. Pe baza măsurătorilor referitoare la timpul de menţinere a fost optimizată dispoziţia catalizatorului în reactor. Reactorul are un volum mort mic şi permite folosirea unor cantităţi reduse de catalizator, precum şi un schimb rapid al acestuia. El este adecvat pentru studiul unor reacţii catalizate eterogen în fază gazoasă, la presiune normală şi temperaturi pînă la 800°C.

KIESSLING, D., WENDT, G., BARTH, A., LISCHKE, G. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 11, noiemb. 1985, p. 460—462

E.B

Element filtrant montabil într-un turn, ca sistem nou de separare la uscarea prin pulverizare. Instalaţiile de pulverizare pentru detergenţi erau formate pînă acum dintr-un recipient de uscare în formă de turn cu elemente de pulverizare pentru introducerea materialului supus uscării şi dispozitive pentru injectarea unui gaz de uscare încălzit. Separatoarele pentru materialul fin uscat şi gaze erau montate separat şi legate prin trasee de exhaustare. În articol se relatează despre o nouă idee tehnică menită să permită aglomerarea directă a materialului fin în turnul de uscare. Separatorul acoperă întreaga secţiune de curgere a recipientului de uscare. El este construit din tuburi filtrante poroase, care se încarcă din exterior. Materialul fin depus pe tuburile filtrante este scuturat prin şocuri de aer comprimat, cade în zona de uscare, apoi în zona de pulverizare şi este îndepărtat în final prin curentul de produs.

ADLER, W., EFFEY, G., LÖFFELMANN, R. şi SCHMIDT, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 10, oct. 1985, p. 411—413.

A.W.

Economie de energie la rectificare. Exemple din industria de chimie a grăsimilor. La prelucrarea grăsimilor şi uleiurilor în alcooli graşi, instalaţiile de distilare şi rectificare sînt cele mai mari consumatoare de energie. Posibilităţile de economie de energie în instalaţii existente sînt prezentate prin trei exemple de actualitate. În legătură cu prelucrarea amestecului de metanol şi apă se demonstrează modul cum un procedeu practicat pînă în prezent poate fi transformat treptat într-unul cu două presiuni, mai avantajos energetic. La separarea prin distilare, încărcarea termică constituie adesea un factor important pentru alegerea tipului de coloană şi a umpluturii coloanei. Utilizarea unor umpluturi cu pierdere de presiune mică pe treapta de separare face posibilă reducerea consumului de energie la rectificare, precum şi la producerea de vid legată de aceasta. Printr-un alt exemplu se demonstrează că alegerea succesiunii separărilor de produse la separarea unor amestecuri de mai multe componente omoloage are o mare influenţă asupra consumului energetic.

JOHANNISBAUER, W. şi JEROMIN, L., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 10. oct. 1985, p. 413—417.

A.W.

Încărcare prin sudură cu electrod fierbinte în plasmă — procedeu de placare progresiv pentru straturi protectoare subţiri, cu amestecare redusă, în construcţia de aparate. În scopul reducerii atacului prin coroziune al aparaturii în industria chimică, industria alimentară, cît şi în tehnica nucleară şi cea marină, se utilizează frecvent materiale compozite, care manifestă în raport cu suportul o rezistenţă mărită. Materialul de placare indicat şi felul plăcării reies din analiza atacului în sistem. Cu ajutorul procedeului din titlu au fost realizate placări în trei straturi. Drept suport s-a utilizat un oţel de cazane nealiat. Ca material de acoperire au fost folosite aliajele pe bază de nichel, S—NiCr20Nb şi S—NiCr20Mo15. cunoscute sub denumirea comercială de Hastelloy C4. Placarea trebuia să manifeste o mare rezistenţă la coroziune într-o soluţie salină cu mai multe componente şi temperatură ridicată. Cercetările prezentate în articol au demonstrat că procedeul menţionat permite în funcţie de proces, o reducere a consumului de materiale pentru obţinerea unei placări de înaltă calitate, fapt dovedit de studii ample metalografice şi de analize ale aliajelor. În perspectiva cercetărilor se urmăreşte o reducere în continuare a grosimii stratului, cu amestecări de sub 10% şi condiţii de realizare economice. Rezultatele au putut fi aplicate direct în industrie.

DRAUGELATES, U., KROHN, J. şi MADLE, W., Chem. Ind., 108. (XXXVII), nr. 11, noiem. 1985, p. 794—797.

A.W.

Optimizarea procesului de separare a suspensiilor pe centrifuge. Utilizarea din ce în ce mai largă în industria chimică a aparatelor de filtrare centrifugale a dus la necesitatea trecerii în lucrările de proiectare şi tehnologice, de la datele experimentale utilizate în prezent, la date teoretice precise, care să permită o generalizare a fenomenelor ce intervin în proces. Pe baza modelării matematice s-a stabilit durata optimă de funcţionare a centrifugelor separatoare în decursul procesului de filtrare a suspensiilor, luînd în consideraţie principalele variabile ale procesului (treptele de filtrare, stoarcerea turtei, spălarea turtei). Au fost deduse ecuaţiile necesare pentru optimizarea procesului.

MOŞINSKI, A.I., J. Pricl. Him., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2051—2054.

G.G.

Separarea de gaze cu instalaţii de adsorbţie cu schimbare de presiune. La procesele de adsorbţie din tehnică se face uz de faptul că la adsorbanţi, capacitatea de adsorbţie depinde de presiune şi de temperatură. Încărcarea adsorbantului poate avea loc pînă la o stare de echilibru; după aceea capacitatea de adsorbţie este epuizată. Pentru a putea efectua din nou un proces de separare de gaze, este necesară o regenerare (desorbţie) a adsorbantului încărcat, ceea ce se poate realiza fie prin ridicarea temperaturii, fie prin scăderea presiunii. În articol se discută principiul adsorbţiei cu schimbare de presiune şi sînt descrise instalaţii de adsorbţie, cu schimbare de presiune pentru obţinere de H_2 din gaze de diferite provenienţe (gaze de reformare, gaze de rafinerie, gaze de la cuptoare de cocs), pentru obţinere de CO, pentru recuperare de C_2H_4 din gazul de purjare de la producţia de oxid de etilenă, pentru obţinere de N_2 din aer, pentru obţinere de O_2 din aer şi o instalaţie de ozon cu separare de O_2/O_3 prin adsorbţie cu schimbare de presiune. Acum cîţiva ani, dirijarea obişnuită pneumatică a instalaţiilor de adsorbţie cu schimbare de presiune a fost înlocuită cu dirijarea cu ajutorul microprocesoarelor.

RIQUARTS, H.-P. şi LEITGEB, P., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 10, oct. 1985, p. 843—849.

E.B.

Posibilităţi cu privire la controlul de stare a schimbătoarelor de căldură cu fascicul de tuburi, fără demontare, folosind variaţii de presiune. Schimbătoarele de căldură tubulare sînt folosite adesea în industrie pentru rezolvarea unor probleme de transfer de căldură. Din analiza factorilor de perturbări la asemenea schimbătoare rezultă ca factori perturbanţi coroziunea cu formare de scurgeri şi incrustaţia. Dacă asemenea perturbări conduc la modificări ale fluxurilor de masă şi de căldură de un ordin de mărime mai mare de 10%, trebuie recurs la un control al stării schimbătorului de căldură. O metodă eficace pentru acest scop o reprezintă folosirea parametrilor de funcţionare a echipamentelor şi instalaţiilor. În articol se arată cum, cu ajutorul analizei cu semnale, se pot obţine informaţii suplimentare asupra stării unui echipament, astfel încît durata de funcţionare a echipamentului poate fi apreciată mai exact. Ea permite totodată stabilirea tipului, duratei şi controlului unor măsuri de întreţinere a echipamentului, fără demontarea acestuia.

WILLING, B., BORNSCHEIN, M. şi SCHULZE, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 10, oct. 1985, p. 416—419.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Studii cu privire la „ciclul manganului" pentru gazeificarea unor surse de carbon solid. I. Formarea şi hidroliza carburilor de mangan şi repetiţia lor. A fost studiată o nouă metodă de carbură bazată pe „ciclul manganului" în vederea obţinerii unui nou gaz carburant. Procesul constă din patru etape: 1. obţinerea de carbură din Mn (sau oxizi) şi surse de carbon solid: $xMn + yC \rightarrow Mn_xC_y$ sau: $xMnO_z + (y + xz)C \rightarrow Mn_xC_y + xzCO$; 2. producerea de gaz carburant cu ajutorul hidrolizei carburii: $Mn_xC_y + H_2O \rightarrow H_2 +$ hidrocarburi $+ xMn(OH)_2$; 3. oxidarea spontană a $Mn(OH)_2$ la Mn_2O_3; 4. regenerarea carburilor din Mn_2O_3 şi noi surse de carbon. În consecinţă se pot obţine hidrocarburi ($C_1—C_5$) şi hidrogen prin hidro-

liza carburilor şi, în plus, oxid de carbon în timpul obţinerii carburilor. Deoarece sursa de mangan poate fi recirculată, în proces se consumă numai sursa de carbon şi apă. Un adaos de Li_2CO_3 s-a dovedit eficient pentru a favoriza reobţinerea carburii.

IWAHARA, H., UCHIDA, H. şi MIZOGUCHI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 8, aug. 1985, p. 2289—2293.

E.B.

Cu privire la transformarea materiilor prime primare şi secundare în produse cu conţinut de zeolit. II. Obţinerea unor absorbanţi cu conţinut de zeolit A prin folosirea soluţiei-mamă de la sinteza zeolitului A. La fabricarea zeoliţilor în industrie din soluţii de aluminat de sodiu şi de silicat de sodiu rezultă soluţii-mamă care conţin Na_2O, Al_2O_3, $SiO_2 \cdot xSiO_2$ şi particule microcristaline de zeolit. Îndepărtarea, respectiv prelucrarea acestor soluţii-mamă este o problemă tehnică şi încarcă economia fabricării zeolitului. Autorii au cercetat folosirea soluţiilor-mamă de la sinteza zeolitului A din soluţii de aluminat de sodiu şi silicat de sodiu pentru obţinerea de adsorbanţi din materii prime solide cu conţinut de metacaolin. Aceste soluţii-mamă au rol de unică sursă de Na_2O. Propunerea făcută de autori permite o mărire a conţinutului de zeolit A în produsul de reacţie ca urmare a folosirii Al_2O_3 rezidual din soluţiile-mamă. Totodată nu are loc formarea unei faze străine (zeolit P), ceea ce se întîmplă la folosirea de soluţii de NaOH pur. Sînt date şi discutate rezultatele sintezelor unor adsorbanţi din soluţii-mamă cu metacaolin (obţinut din caolin la 800°C) şi cu cenuşi de pe filtre de la centrale energetice. Micşorarea conţinutului de Na_2O şi de Al_2O_3 din soluţii-mamă nu numai îmbunătăţeşte economia fabricării zeolitului, ci reprezintă şi o contribuţie la îmbunătăţirea protecţiei mediului înconjurător.

BERGK, K.-H., PORSCH, M. şi WOLF, F., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 10, oct. 1985, p. 425—427.

E.B.

Estimarea termodinamică a posibilităţilor de prelucrare a produselor intermediare din industria aluminei în vederea producerii criolitei. În vederea reducerii consumului de fluorură de calciu, produs deficitar, în tehnologia de fabricare a criolitei, s-au cercetat posibilităţile de valorificare în acest scop a fluorului din subprodusele industriei de alumină (în sprecial din sodă recirculată, care conţine sulfofluorură de sodiu, $NaF \cdot Na_2SO_4$). S-a stabilit prin analiză termodinamică că, prin sinterizarea sodei recirculate cu fluorură de aluminiu la temperaturi de 700—900°C, sulfofluorura de sodiu, conţinută în sodă, reacţionează cu formare de criolită, care poate fi recuperată din masa de reacţie printr-un procedeu hidrochimic.

PODDÎMOV, V.P., MAIER, A.A., şi OSOVIK, V.L., J. Pricl. Him., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 1974—1978.

G.G.

Cercetarea procesului de cristalizare a carnalitului. Carnalitul sintetic, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, se utilizează drept materie primă principală într-una din tehnologiile de obţinere a magneziului metalic prin electroliză topită. În lucrările experimentale efectuate, s-a cercetat cristalizarea politermică a soluţiilor saturate de carnalit, de la temperatura de 95 pînă la 50°C, cu o viteză de 2,5°C/min. Soluţiile saturate folosite au avut un raport molar $MgCl_2/KCl$ cuprins între 1,04 şi 1,13. S-a stabilit că mărirea concentraţiei de KCl în soluţii duce la creşterea randamentului de cristalizare a carnalitului (pînă la 100%), concomitent cu mărirea granulaţiei cristalelor.

AMIROVA, S.A., GOLOVCENKO, L.V., POILOV, V.Z. şi TIULENEVA, G.E., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Himi. iHim. Tehnol. 28, nr. 9, sept. 1985, p. 66—69.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Variantă de proces a sintezei Fischer-Tropsch în fază lichidă. Costul gazului de sinteză la obţinerea hidrocarburilor (HC) prin sinteza Fischer-Tropsch (FT) reprezintă circa 70% din cheltuielile de fabricare a produselor. Din această cauză, o îmbunătăţire a economicităţii sintezei FT poate fi realizată în primul rînd prin reducerea cheltuielilor de fabricare a gazului de sinteză. O altă micşorare a cheltuielilor de fabricare poate fi realizată prin utilizarea la sinteza HC a unui procedeu care asigură valorificarea optimă a gazului de sinteză. În articol se discută modalităţile utilizării unor gaze de sinteză ieftine într-un procedeu corespunzător de sinteză FT.

SCHMIDT, B., RALEK, M. şi SCHULZE, J., Chem. Ind., 108, (XXXVII), nr. 11, noiemb. 1985, p. 790—793.

A.W.

Proces de obţinere a acidului sebacic. Se apreciază că necesarul de acid sebacic pentru obţinerea plastifianţilor de calitate superioară şi a tehnopolimerilor va creşte. Calea actuală de obţinere din ulei de castor ridică probleme de stabilitate a livrărilor, a calităţii şi a preţului. Procesul prezentat foloseşte ca materie primă naftalina din gudroanele de la cocsificarea cărbunelui. Naftalina este hidrogenată catalitic în două etape, formînd preferenţial *cis*-decalină. Prin autooxidare, decalina trece în hidroperoxidul său, care, prin descompunere şi deshidratare, formează 5-ciclodeca-1-ona. La hidrogenarea sa catalitică se obţine un amestec de ciclodecanonă şi ciclodecanol, amestecul fiind oxidat în faza următoare la acid sebacic. Procesul presupune o succesiune de etape de transformări chimice, catalitice, cu un randament de 60—90%. Calitatea produsului obţinut este comparabilă cu cea a produsului comercial.

ITO, K., DOGANE, I. şi TANAKA, K., Hydroc. Process., 64, nr. 10, oct. 1985, p. 83—84.

T.S.

Despre hidrocarboximetilarea esterilor de acizi graşi nesaturaţi. S-a studiat hidrocarboximetilarea acidului oleic tehnic şi a esterului metilic al acidului erucic în prezenţa sistemului catalitic cobalt/4-picolină. Se ştia despre olefinele neterminale, că formarea derivaţilor de acizi carboxilici neramificaţi este favorizată cu ajutorul sistemului cobalt/picolină. Astfel, la hidrocarboximetilarea μ-olefinelor se obţin pînă la 75% produs neramificat. În cazul esterului metilic al acizilor graşi nesaturaţi s-a putut dovedi că, şi în acest caz, prin controlul sistematic al temperaturii de reacţie, al raportului promotor/catalizator şi al presiunii CO, se poate conduce în aşa fel hidrocarboximetilarea, încît să rezulte pînă la aproximativ 60% ester metilic al acidului α, ω-dicarboxilic.

GRUBER, B. şi BIERMANN, M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 10, oct. 1985, p. 400—403.

A.W.

Prelucrarea continuă a enzimelor prin extracţie în curent transversal. Enzimele biologice şi alte proteine biologic active sînt utilizate în diverse domenii, de exemplu drept catalizatori industriali, substanţe farmaceutice sau în scopuri analitice. În funcţie de utilizare, enzimele intracelulare trebuie mai mult sau mai puţin purificate. În acest scop au fost elaborate numeroase metode, care însă sînt greu de aplicat la scară industrială. Dificultăţile la prelucrarea enzimelor apar legate frecvent de separarea reziduurilor celulare. În afară de aceasta, prelucrarea enzimelor intracelulare este discontinuă, iar automatizări şi procedee ciclice sînt aplicate doar pe etape individuale. Pe baza principiului distribuţiei proteinelor în sisteme apoase cu două faze, a fost elaborată o tehnologie de extracţie la scară industrială. Sistemele apoase cu două faze sînt bazate pe aşanumita incompatibilitate a doi polimeri, ca de exemplu polietilen-glicolul (PEG) şi dextranul sau polimeri ca PEG şi o sare corespunzătoare, ca fosfatul de potasiu în soluţie apoasă. În suspensia celulară dezagregată, se pompează

soluţie respectiv dispersie de PEG şi sare; amestecul se trece prin primul amestecător şi se echilibrează. În primul separator se separă apoi fazele, reziduurile celulare ajungînd în faza inferioară. Faza superioară trece în al doilea amestecător, după adăugarea soluţiei de sare. După a doua etapă de amestecare, noul sistem de faze este din nou separat. Enzima obţinută se găseşte acum în faza inferioară bogată în sare, care se prelucrează mai departe prin dializă sau ultrafiltrare. Faza superioară bogată în PEG poate fi recirculată de mai multe ori, la fel ca şi faza inferioară de la a doua extracţie. Procedeul reprezintă o alternativă avantajoasă sub aspect economic în raport cu procedeele convenţionale.

HUSTEDT, H., KRONER, K.H. şi KULA, M.-R., Chem. Ind., **108** (XXXVII), nr. 8, aug. 1985, p. 527—529.

A.W.

Hidroliza enzimatică, cu enzime imobilizate, a unor materiale celulozice reziduale tratate în prealabil. În general, se folosesc enzime (celulaze) pentru hidroliza celulozei în reactoare de hidroliză. În legătură cu aceasta, creşterea accesibilităţii celulozei de către enzime devine o problemă importantă deoarece substratul este un polimer solid. Pentru a mări această accesibilitate au fost propuse diferite pretratamente ale materialului celulozic rezidual. În lucrarea prezentată, materiale celulozice reziduale, cum este pleava, care au fost tratate în prealabil prin iradiere, au fost hidrolizate cu ajutorul celulazei imobilizate, obţinute printr-o tehnică de polimerizare prin iradiere. Din rezultatele obţinute referitoare la randamentele în glucoză sînt mai mari în cazul materialului celulozic iradiat în comparaţie cu cele obţinute cu materialul celulozic neiradiat. Aceste randamente cresc atunci cînd doza de iradiere creşte. Randamentul la conversia celulozei în glucoză la materialul celulozic iradiat a fost găsit a fi de circa 10%, ţinînd seamă că conţinutul de celuloză în materialul celulozic rezidual a fost 30—35%. Experimentările au fost efectuate pe pleavă. Aceasta fiind alcătuită mai ales din celuloză, hemiceluloză, lignină şi silicaţi, este una din cele mai dificile dintre varietatea de materiale celulozice reziduale. Rezultă că un pretratament prin iradiere este eficient să mărească randamentul în glucoză la hidroliza enzimatică.

KUMAKURA, M. şi KAETSU, I., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 7—8. iul.-aug. 1985, p. 400—402.

E.B.

MEDICAMEMTE

Studii asupra sistemelor de distribuţie a medicamentelor cu eliberare controlată. Avînd în vedere că utilizarea acidului salicilic este limitată de efectele sale secundare, a fost condiţionat sub formă de comprimate cu eliberare retardată şi analizat comparativ cu comprimatele convenţionale. Analiza celor două forme farmaceutice a fost efectuată în privinţa caracteristicilor fizico-chimice şi a vitezei de eliberare in vitro prin studii de dizolvare. În cazul ambelor forme de condiţionare au fost obţinute rezultate similare şi foarte acceptabile privind rezistenţa la rupere, friabilitatea şi testele de variaţie a greutăţii, diferenţe principale înregistrîndu-se în cazul acestor produse în privinţa testelor de dezagregare şi dizolvare. În cazul formei de dozaj convenţională timpul de dezagregare nu este influenţat de *p*H, în timp ce vitezele de dizolvare cresc la un *p*H cuprins între 1,2 şi 7,5. Aceste rezultate pot fi atribuite diferenţelor de solubilitate a formelor de acid acetilsalicilic, la *p*H diferit. Produsul cu eliberare întîrziată prezintă o dezagregare şi o eliberare mai rapidă pe măsura creşterii *p*H-ului. Rezultatele obţinute pun în evidenţă diferenţele existente între cele două forme de condiţionare a acidului acetilsalicilic şi ar trebui să fie utilizate ca bază de comparaţie în elaborarea formei cu eliberare întîrziată.

SAKR A. şi PICCOLO, J., Pharm. Ind., 47, nr. 1, ian. 1985, p. 113—115.

M.M.

Sulfadiazina: microincapsulare şi studiul eliberării. S-a preparat microcapsule cu sulfadiazină, principiu activ relativ uşor solubil, utilizînd metoda coacervării cu separare de fază prin variaţia de temperatură. În vederea optimizării tehnicii şi studierii cineticilor de eliberare s-a utilizat etilceluloza ca material de înveliş şi poliizobutena drept coloid protector. Tehnica de microîncapsulare permite modificarea caracteristicilor substanţelor medicamentoase pentru a se putea controla eliberarea şi biodisponibilitatea acestora. Analiza microscopică a microcapsulelor obţinute relevă dispersarea completă şi uniformă a cristalelor de sulfadiazină. Conţinutul în sulfadiazină s-a determinat microanalitic pe baza procentului de azot şi sulf. Obţinerea de microcapsule de sulfadiazină cu viteză redusă de eliberare, respectiv cu principiu activ neacoperit, dar relativ susţinut, implică utilizarea materialului de dispersie în proporţie de 10% din cantitatea de principiu activ. Pentru prepararea de microcapsule cu viteză de eliberare mai lentă este necesar să se utilizeze materialul de dispersie în proporţie de 50% din cantitatea de medicament. În acest din urmă caz, cinetica de eliberare a substanţei active din microcapsule este în acord cu ecuaţia lui Higuchi. Eliberarea sulfadiazinei din diferite tipuri de microcapsule a fost reprezentată grafic, iar constantele de eliberare ale acesteia au fost grupate tabelar.

CAMERONI, R., COPPI, G., FORNI, F. ş.a. Boll. Chim. Farm., 124, nr. 9, 1985, p. 393—400.

M.M.

Dependenţa omogenităţii conţinutului de medicament asupra mărimii particulei în granularea în strat fluidizat. În scopul stabilirii motivelor de variaţie a conţinutului de medicament activ cu o mare densitate, care ar putea avea loc în timpul granulării acestuia în strat fluidizat (unul dintre acestea constînd în afinitatea dintre principiul activ şi diluant — importanţă în faza iniţială de granulare), s-au comparat trei metode de granulare a 5-fluoruracilului (5-FU), în proporţie de 0,3%, cu un amestec de 1 : 1 amidon de porumb şi lactoză, utilizînd ca liant o soluţie de hidroxipropilceluloză. Determinînd conţinuturile în 5-FU, prin cromatografie în fază lichidă de înaltă presiune, s-a constatat că substanţa activă se află în cantităţi mai mari în granulele mai mari decît în cele mici, în cazul celor două metode: Uni-Glatt şi Wurster. Pe de altă parte, măsurarea gravimetrică a conţinutului în diluanţi (amidon şi lactoză) pune în evidenţă prezenţa unor procente în greutate mai mari în cazul granulelor mai mari decît în cazul celor mici. Acest rezultat este similar cu cel obţinut în cazul determinării de 5-FU. Curbele de distribuţie se modifică de la un diametru mai mare către unul mai mic, pe măsura creşterii conţinutului în amidon, deci cu cît cantitatea de amidon va fi mai mare cu atît particulele obţinute vor fi mai fine. Variaţia substanţei active în timpul granulării în strat fluidizat ar putea fi analizată din punctul de vedere al afinităţii dintre lactoză amidon şi hidroxipropilceluloză prin aceeaşi metodă.

HIGASHIDE, F., MIKI, Y., NOZANA, Y. şi ISKIBASKI, K. ş.a. Pharm. Ind. 47, nr. 11, noiemb. 1985, p. 1202—1205.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Posibilităţi pentru îmbunătăţirea producerii de hidrogen prin gazeificarea păcurii. Cunoscuta tehnologie pentru producerea hidrogenului prin gazeificarea păcurii cu oxigen şi vapori de apă a fost revăzută în lumina noilor cunoştinţe din domeniul obţinerii de catalizatori cu scopul unei reduceri esenţiale a consumului de abur de încălzire şi apă de răcire. Au fost dezvoltaţi noi catalizatori pentru conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon, care nu numai că sînt insensibili faţă de sulf, ci, dimpotrivă, devin activi de abia cu ajutorul sulfului. Noul catalizator Co—Mo—K—Al este eficient numai cînd concentraţia în compuşi cu sulf în gazul de reacţie este peste 20 mg S/m³. La un alt catalizator Co—Mo—Al, sînt necesare peste 100 mg S/m³; el este aplicabil pînă la conţinuturi de sulf de 10 g S/m³, ceea ce înseamnă că poate fi folosit fără o prealabilă desulfurare a gazelor de reacţie. Prin aceşti noi catalizatori insensibili la sulf şi prin folosirea unui separator electrostatic pentru negru de fum şi cenuşă s-a creat o variantă avantajoasă din punctul de vedere al materialelor şi economie de energie

pentru obținerea hidrogenului prin gazeificarea păcurii. La această variantă nu rezultă ape reziduale toxice.

RICHTEROVÁ V., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 10, oct. 1985, p. 424—425.

E.B.

COROZIUNE

Studiul distribuției superficiale de curent și potențial în sistemul de protecție anticorosivă cu anod galvanic. Metoda protecției anticorosive cu anod galvanic este o variantă a protecției catodice, care constituie totodată o soluție cu economie de energie. Eficacitatea metodei este în mare măsură influențată de materialul anozilor utilizați, de dimensiunile și amplasarea lor și de proprietățile solului. Pe baza determinării distribuției superficiale de curent și tensiune se pot proiecta masa și amplasarea în spațiu a anozilor. Autorul a cercetat distribuțiile de curent și tensiune pe suprafețe de oțel izolate, cu izolația defectuoasă și neizolate. El a stabilit că, pe suprafețe cu izolația bună, se poate realiza o protecție satisfăcătoare și cu un singur anod, în cazul unui raport de 1 : 100 între suprafața anodică și catodică. Pe suprafețele avariate, care sînt frecvente în practică, numărul anozilor și amplasarea lor trebuie proiectate în funcție de gradul de avarie și de poziția ei în raport cu anodul. Obiectele neizolate nu se protejează catodic, pe cît posibil, această metodă fiind în acest caz neeconomică.

RÓNAV, D., Magy, Kém. Lapja, 40, nr. 8, aug. 1985, p. 327—332.

A.W.

POLUARE

Catalizatori pentru îndepărtarea oxizilor de azot din gazele rezultate la combustii. Articolul arată că, în domeniul catalizatorilor pentru îndepărtarea azotului, mai există un considerabil potențial de dezvoltare. Obiectivele de dezvoltare includ catalizatori mai activi și, în același timp, mai rezistenți la contaminări, de exemplu pentru îndepărtarea azotului organic criogenic. Totuși, din cauza testelor la scară-pilot de lungă durată, inevitabile, verificarea în practică a calităților noii generații de catalizatori mai necesită timp. Pentru purificarea gazelor reziduale cu compoziția suprastoichiometrică și substoichiometrică, de la motoarele mari există soluții comercializabile. Principalii emițători ai poluării aerului cauzate de om, prin oxid de carbon, dioxid de sulf și oxizi de azot sînt procesele de combustie. În anul 1982, cantitatea totală anuală de emisii în R.F.G. a ajuns la 8,5 t CO, 3,2 t SO_2 și 3 t oxizi de azot. Principala sursă a oxizilor de azot, cu o contribuție de 50% este traficul rutier. Centralele de forță și instalațiile de încălzire prin termoficare reprezintă 30% din emisiunile de NO_x.

BRAND, R., ENGLER, B., KOBERSTEIN, E. și VÖLKER, H., Chem. Ind. 108, (XXXVII), nr. 8, au. 1985, p. 538—542.

A.W.

PROTECȚIA MUNCII

Măsuri de securitate la purificarea pe cale termică a aerului rezidual. La purificarea pe cale termică a aerului rezidual în instalații se pot ivi probleme deoarece concentrația de încărcare a gazelor combustibile din aerul rezidual poate trece peste limita inferioară de explozie. Deoarece în camera de combustie există o sursă permanentă de aprindere datorită flăcării, la depășirea limitei inferioare de explozie poate avea loc aprinderea inversă direcției fluxului, pînă la locul formării amestecului explozibil în instalația de producție. În articol sînt discutate criteriile de securitate a aerului rezidual, precum și dispozitivele și măsurile de securitate. Se arată că numărul dispozitivelor de securitate este stabilit de probabilitatea apariției aerului rezidual explozibil, calificat după împărțirea în zone conform directivelor privind securitatea. Proiectarea instalațiilor de securitate se face de asemenea după apartenență în grupele de explozie. Ca barieră între camera de combustie și instalația de producție se pot folosi sisteme lichide de submersie, siguranțe la detonație și duze pentru aer rezidual care nu permit o aprindere inversă. De multe ori, pentru sesizarea încărcării aerului rezidual se folosesc aparaturi de analize sau de stabilire a puterii calorice pentru ca, pe baza rezultatelor obținute, să se poată lua măsuri, ca diluare cu aer, îndepărtare de aer rezidual, adaos de azot sau de vapori de apă, care să împiedice ca în camera de combustie să pătrundă amestecuri explozibile de gaze. În general, problemele de securitate sînt rezolvate individual.

HÜNING, W., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 10, oct. 1985, p. 850—857.

E.B.

(urmare din p. 255)

Un alt domeniu în care s-au adus perfecționări substanțiale este cel al tratamentelor termice ale biomasei pentru obținerea unor gaze (oxid și bioxid de carbon, hidrogen și hidrocarburi inferioare) a unor fracțiuni lichide, a unor gudroane și a mangalului. Întrucît procesul de gazeificare implică consum de energie, aceasta se asigură prin arderea parțială a biomasei cu aer sau oxigen sau prin încălzirea prealabilă a biomasei în absența aerului (piroliză). În cazul în care arderea parțială a biomasei decurge cu ajutorul aerului atmosferic se obține un gaz cu putere calorifică mică și care este folosit pe loc drept combustibil. În cazul utilizării oxigenului ca agent de combustie rezultă un gaz cu putere calorifică medie ce este utilizat de asemenea drept combustibil, sau la fabricarea metanolului.

În prezent, se desfășoară cercetări pentru îmbunătățirea, în continuare, a randamentelor termice a gazeificatoarelor pentru prelucrarea biomasei, în vederea reducerii eliminărilor de noxe în atmosferă și pentru creșterea eficienței întregului proces de gazeificare, prin valorificarea superioară a subproduselor.

În sfîrșit, din grupa de conversie termică, mai trebuie menționată și lichefierea biomasei, respectiv, transformarea acesteia într-un amestec de hidrocarburi lichide, care, prin rafinare, permite obținerea de combustibili lichizi sau de materii prime pentru industria chimică.

În acest domeniu, există încă dificultăți în pomparea unor șlamuri de biomasă lemnoasă, cea mai mare atenție fiind acordată unui procedeu de lichefiere care să poate fi aplicat în instalații de capacități diferite. De asemenea, se depun eforturi susținute pentru îmbunătățirea catalizatorului și optimizarea întregului proces.

Un alt produs obținut prin combustia parțială a biomasei îl constituie mangalul. Acesta, avînd o putere calorifică ridicată și dînd puțină cenușă, poate înlocui cocsul în industria chimică și metalurgică iar subprodusele rezultate își găsesc utilizări fie drept combustibili (gazele) fie în industria chimică (gudroanele).

Intern. Bioenergy Directory Handbook, 1984

M. L.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49.26.20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 44304

romanian chemical fertilizers

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE IŞALNITA — CRAIOVA
judeţul Dolj ROMÂNIA

Telefon: 12306; • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

— Îngrăşăminte chimice:
- cu azot (uree, azotat de amoniu, nitrocalcar, îngrăşăminte lichide cu azot)
- cu fosfor (superfosfat simplu superfosfat simplu cu bor, superfosfat concentrat)
- complexe (NPK-diverse tipuri, diamoniu fosfat îngrăşăminte foliare)

— Produse chimice anorganice şi organice
— Gaze comprimate şi lichefiate (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar.)
— Polimeri
— Catalizatori pentru industria chimică şi petrochimică
— Răşini sintetice
— Săruri pentru tratarea suprafeţelor metalice (săruri de degresare, decapare, fosfatare şi pasivare)

EXPORTATORI:

CHIMICA
Intreprindere de comerţ exterior
Bucureşti—ROMÂNIA
202A, Şplaiul Independenţei
Telefon: 495060; 495010
Telex: 10073 p. chico-r
Căsuţa poştală: 5915

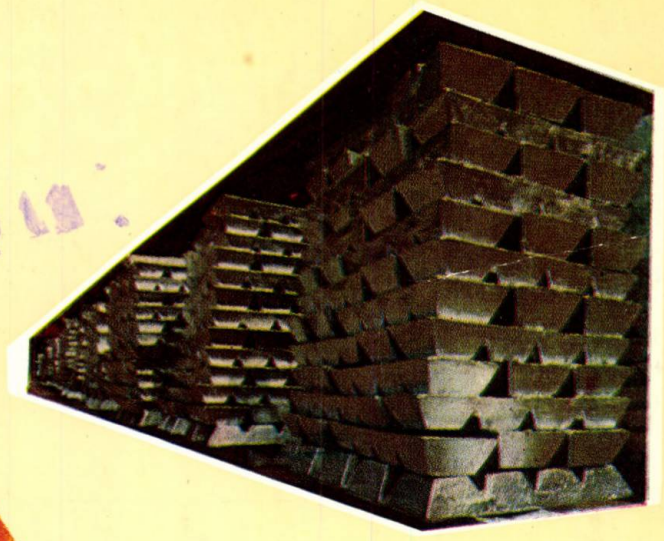
DANUBIANA
Intreprindere de comerţ exterior
Bucureşti—ROMÂNIA
10, Bulevardul Republicii
Telefon: 156051; 156052
Telex: 11184 Danex
Căsuţa poştală: 1—74

ÎNTREPRINDEREA DE ALUMINIU — SLATINA

SLATINA

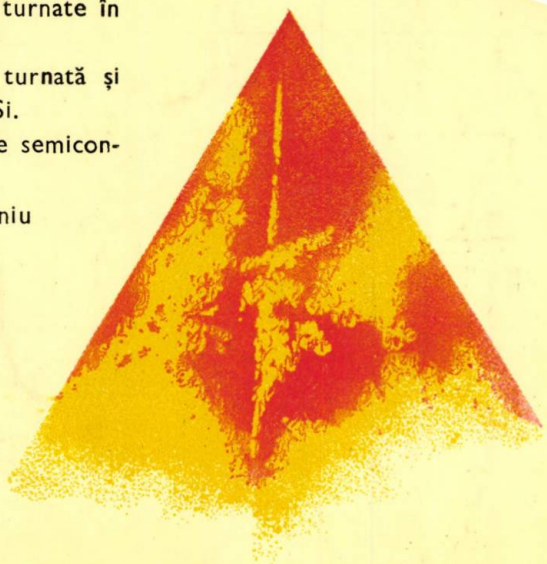
str. Piteștilor nr. 116 • Telefon 11901; 11902; 11903

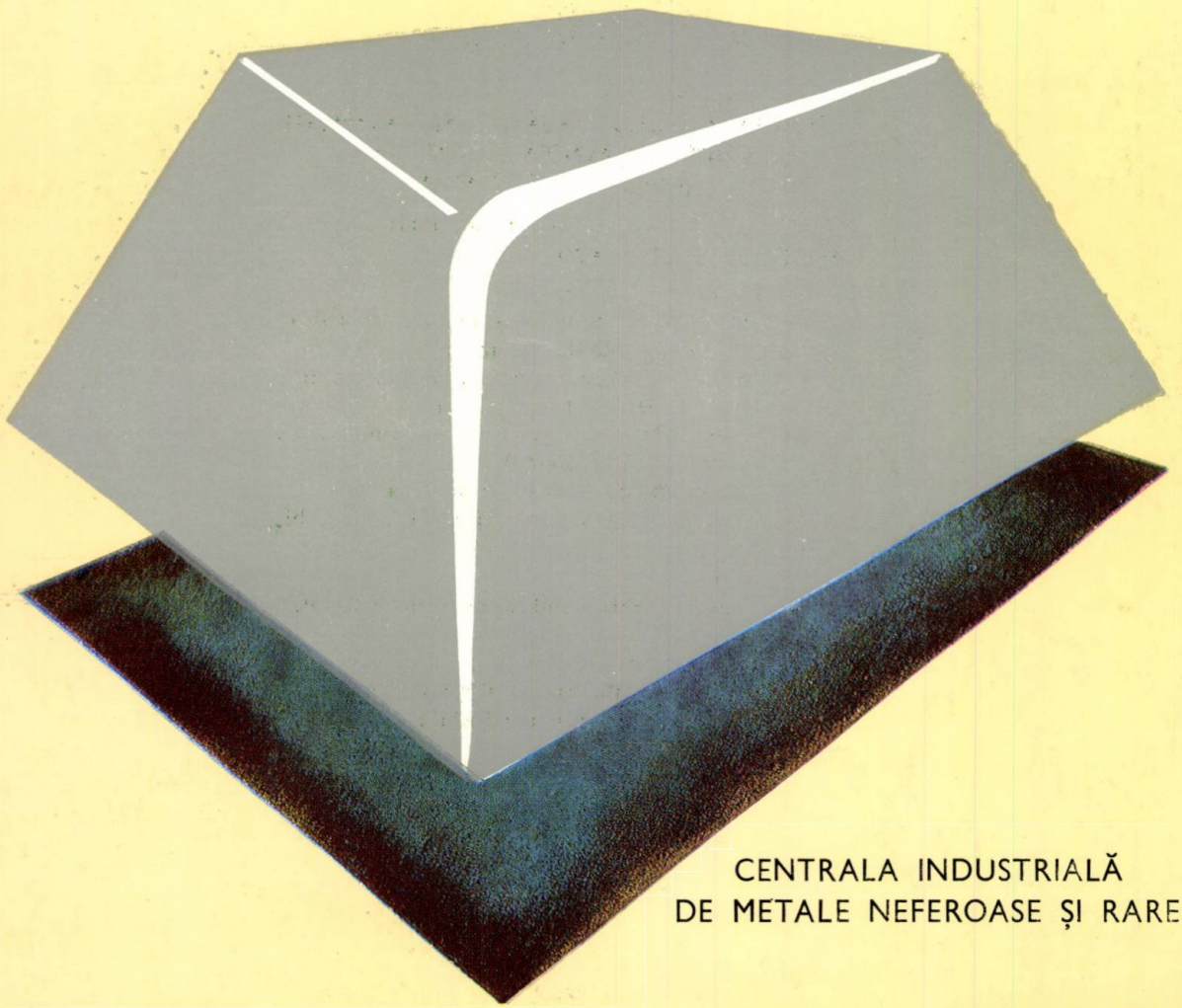
1986 SEP 10



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- aluminiu primar tehnic turnat în blocuri
- aluminiu rafinat electrolitic — blocuri și plăci
- aliaje de aluminiu de turnătorie, turnate în blocuri
- sîrmă de aluminiu semifabricat, turnată și laminată continuu și din AlMgSi.
- bare și plăci din aluminiu turnate semicontinuu
- bare și plăci din aliaje de aluminiu





CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE METALE NEFEROASE ȘI RARE

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1986
vol. 37 pag. 265—360
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (4) 265—360 (1986)

4

INTREPRINDEREA

METALURGICĂ

DE METALE

NEFEROASE ZLATNA

str. Fabricii nr. 10.
Telefon 56171; 56172; 56173

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

- pulbere de aluminiu pentru betoane celulare autoclavizate
- acid sulfuric tehnic de contact
- sulfat de cupru tehnic
- sulfat de fier (II) tehnic
- sulfat de magneziu tehnic
- sulfat de magneziu farmaceutic

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE METALE NEFEROASE ŞI RARE

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1986
vol. 37, pag. 265—360
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (4) 265—360 (1986)

4

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

P. FILIP şi S. ŞERBAN
Relaţii termodinamice la sinteza metilaminelor 269

M. TRIFAN, V. MARIN şi R. AVRAM
Oxidarea catalitică a parafinelor 278

R. VÎLCU şi Z. CENUŞE
Studiul echilibrului lichid—vapori, în condiţii izobare, în sistemul binar propenoxid—aldehidă acetică 282

G. IVAN şi M. GIURGINCA
Corelarea unor caracteristici fizico-chimice ale unor antioxidaţi fenolici cu capacitatea lor protectoare 287

R. MIHAIL, G. POP, G. MARIA şi L. BÎRZAN
Analiza cinetică pentru sinteza Fischer-Tropsch 293

S. CREŢU, D. BAZ, P. SÂRBU, M. IONESCU, G. ŢEPEŞ şi G. TOMESCU
Studiul unor factori care influenţează randamentele reacţiilor de obţinere a monoesterilor acizilor dicarboxilici 299

D. POPESCU, D. OANCEA, D. GEANĂ şi B. ALBU
Calculul presiunii şi al temperaturii de combustie adiabatică, la volum constant a acidului cianhidric cu aer 304

E. PINCOVSCHI şi E. PĂTRAŞCU
Parametrii cinetici ai procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu în medii amoniacale 308

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU şi A. TALABĂ
Procesul de obţinere a nitrofosfaţilor. II. Efectul termic global al procesului de dezagregare şi căldurile specifice ale soluţiilor reale 313

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Dinamica formării picăturilor în lichide în curgere viscoasă. Model matematic 317

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. II. Distribuţia timpilor de staţionare 322

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU şi Z. HEGEDÜS
Detecţia prin diminuarea şi stingerea fluorescenţei a compuşilor separaţi prin cromatografia pe strat subţire. I. Utilizarea luminoforilor anorganici 330

SCURTE COMUNICĂRI

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE şi M. HERMAN
Sinteza pentoxifilinului 335

I. TĂNASE, I. IONECI şi C. LUCA
Determinarea boratului de fenilmercur din fenosept prin polarografie în curent alternativ sinusoidal 336

A. PAVEL
Coroziunea intercristalină a componentelor tubulare ale cuptoarelor moderne de petrochimie 338

Brevete 277, 303, 316, ● Cronică 339 ● Documentare 351 ● Noutăţi pe meridiane 341 ● Recenzii 268, 281, 292, 298, 307, 312

Coperta: Combinatul Petrochimic Midia—Năvodari

CONTENTS

P. FILIP, S. ŞERBAN
Thermodynamic Considerations on Methylamine Synthesis 269

M. TRIFAN, V. MARIN, R. AVRAM
Catalytic Oxidation of Paraffins 278

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Liquid-vapor Balance under Isobaric Conditions in the Binary System Propeneoxide-Acetic Aldehyde 282

G. IVAN, M. GIURGINCA
Physico-chemical Characteristics of Some Phenolic Antioxidants Correlated to their Protective Ability 287

R. MIHAIL, G. POP, G. MARIA, L. BÎRZAN
Kinetic Analysis of the Fischer-Tropsch Synthesis 293

S. CREŢU, D. BAZ, P. SÂRBU, M. IONESCU, G. TEPEŞ, G. TOMESCU
Study of Some Factors Influencing the Yield of the Manufacturing Reactions of Dicarboxylic Acids Monoesters 299

D. POPESCU, D. OANCEA, D. GEANĂ, B. ALBU
Computation of the Adiabatic Combustion Pressure and Temperature of Hydrogen Cyanide in Air at a Constant Volume 304

E. PINCOVSCHI, E. PĂTRAŞCU
Kinetic Parameters of the Precipitation Process of Magnesium Hydroxide in Ammonia Media 308

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ
Method of Nitrophosphates Manufacturing. II. Overall Thermal Effect of the Decay Process and Specific Heats of the Real Solutions 313

O. FLOAREA, M. MIHAI
Dynamics of the Drops Formation in Liquids in Creeping Flow. Mathematic Pattern 317

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. II. Distribution of Stationary Times 322

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU, Z. HEGEDÜS
Detection by Means of Decrease and Darkening of the Fluorescence of the Compounds Dissociated by Thin Bed Cromatography. I. Use of Inorganic Luminophores 330

BRIEF REPORTS

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, M. HERMAN
Synthesis of Pentoxyphyline 335

I. TĂNASE, I. IONECI, C. LUCA
Determination of the Phenylmercury out of Phenosept by Polarography in a Sinusoidal Alternative Current 336

A. PAVEL
Intercrystalline Corrosion of the Tubular Components of the Modern Petrochemical Furnances 338

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Petrochemical Plant Midia—Năvodari

СОДЕРЖАНИЕ

П. ФИЛИП, С. ШЕРБАН
Термодинамические соотношения при синтезе метиламина 269

М. ТРИФАН, В. МАРИН, Р. АВРАМ
Каталитическое окисление парафинов 278

Р. ВЫЛЬКУ, З. ЧЕНУШЕ
Равновесие жидкость-пар в изобранных условиях в бинарной системе пропеноксид-ацетальдегид 282

Г. ИВАН, М. ДЖУРДЖИНКА
Физико-химические характеристики некоторых фенольных антиоксидантов, коррелируемые с их защитной способностью 287

Р. МИХАИЛ, Г. ПОП, Г. МАРИЯ, Л. БЫРЗАН
Кинетический анализ синтеза Фишер-Тропш 293

С. КРЕЦУ, Д. БАЗ, П. СЫРБУ, М. ИОНЕСКУ, Г. ЦЕПЕШ, Г. ТОМЕСКУ
Изучение некоторых фактов вдияния на выхода реакций получения моноэфиров дикарбоксильных кислот 299

Д. ПОПЕСКУ. Д. ОАНЧА, Д. ДЖАНЭ, Б. АЛЬБУ
Расчет давления и температуры адиабатического сгорания при постоянном объеме синильной кислоты на воздухе 304

Е. ПИНКОВСКИ, Е. ПЭТРАШКУ
Кинетические параметры процесса осаждения гидроокиси магния в аммиачных средах 308

М. ТАЛАБЭ, Н. АЕЛЕНЕЙ, К. ХАДЖИУ, А. ТАЛАБЭ
Процесс получения нитрофосфатов. II. Общий термический эффект процесса раздоженця и удельные теплоты реальных растворов 313

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Динамдка образования капель в вязкотекущих жидкостях — математическая модель 317

И. Н. ТОДЯ, Р. З. ТУДОСЕ
Непрерывная флюидизация с дифференциальным контактом. II. Распределение времени стационирования 322

К. СЫРБУ, К. МЭРУШОЮ, З. ХЕГЕДЮС
Определение уменьшением и гашением флуоресценции соединений, разделенных тонкослойной хроматографией. I. Применение неорганических люминофоров 330

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. КАДИШЬ, А. В. ГЕОРГЕ, М. ХЕРМАН
Синтез пентоксифиллина 335

И. ТЭНАСЕ, И, ИОНЕЧ, К. ЛУКА
Определение бората фенилртутн из феносепта при помощи полярографии в синусоидальном переменном токе 336

А. ПАВЕЛ
Интеркристаллическая коррозия трубчатых деталей современных печей в нефтехимии 338

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Нефтехимический комбинат Мидия—Нэводарь

INHALT

P. FILIP, S. ŞERBAN
Thermodynamische Beziehungen bei der Synthese der Methylamine 269

M. TRIFAN, V. MARIN, R. AVRAM
Katalytische Oxydation der Parafine 278

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht in den isobaren Bedingungen, in dem binären System Propenoxyd-Azetaldehyd 282

G. IVAN, M. GIURGINCA
Physikalisch-chemische, mit der Schutzfähigkeit korrelierbare Eigenschaften einiger phenolischer Antioxydantien 287

R. MIHAIL, G. POP, G. MARIA, L. BÎRZAN
Kinetische Analyse für die Fischer-Tropsch-Synthese 293

S. CREŢU, D. BAZ, P. SÂRBU, M. IONESCU, G. TEPEŞ G. TOMESCU
Untersuchung einiger Einflussfaktoren auf die Ausbeuten der Herstellungsreaktionen der Dicarboxylsäuremonoästher 299

D. POPESCU, D. OANCEA, D. GEANĂ, B. ALBU
Berechnung des Drucks und der Temperatur der adiabaten Verbrennung bei konstantem Volumen der Zyanwasserstoffsäure in der Luft 304

E. PINCOVSCHI, E. PĂTRAŞCU
Kinetische Parameter des Fällungsprozesses des Magnesiumhydroxyds in ammoniakalen Medien 308

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ
Herstellungsprozess der Nitrophosphate. II. Der globale thermische Effekt des Abbauprozesses und die spezifischen Wärmen der reälen Lösungen 313

O. FLOAREA, M. MIHAI
Die Bildungsdynamik der Tropfen aus den Flüssigkeiten in viskoser Strömung Ein mathematisches Modell 317

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Kontinuierliche Fluidisierung mit einem Differentialkontakt. II. Die Verteilung der Verweilzeiten 322

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU, Z. HEGEDÜS
Detektion durch Verminderung und Löschen der Fluoreszenz der durch Dünnschichtchromatographie getrennten Verbindungen. I. Anwendung der anorganischen Luminophoren 330

KURZBERICHTE

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, M. HERMAN
Synthese des Pentoxyphilins 335

I. TĂNASE, I. IONECI, C. LUCA
Bestimmung des Phenylmerkurborats aus dem Phenosept durch Sinusoidalwechselstrompolarographie 336

A. PAVEL
Interkristalline Korrosion der rohrförmigen Teile der modernen Öfen in der Petrochemie 338

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das petrochemische Kombinat Midia—Năvodari

SOMMAIRE

P. FILIP, S. ŞERBAN
Relations thermodynamiques à la synthèse des méthylamines 269

M. TRIFAN, V. MARIN, R. AVRAM
Oxydation catalytique des paraffines 278

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Equilibre liquide — vapeurs, en conditions isobares, dans le système binaire propenoxyde aldéhyde acétique 282

G. IVAN, M. GIURGINCA
Caractéristiques physico-chimiques de quelques antioxydantes phénoliques en corrélation avec leur capacité protectrice 287

R. MIHAIL, G. POP, G. MARIA, L. BÂRZAN
Analyse cinétique pour la synthèse Fischer-Tropsch 293

S. CREŢU, D. BAZ, P. SÂRBU, M. IONESCU, G. TEPEŞ, G. TOMESCU
Etude de quelques facteurs d'influence sur les rendements des réactions d'obtention des monoesthers des acides dicarboxyliques 299

D. POPESCU, D. OANCEA, D. GEANĂ, B. ALBU
Calcul de la pression et de la temperature de combustion adiabatique au volume constant, de l'acide cyanhydrique dans l'air 304

E. PINCOVSCHI, E. PĂTRAŞCU
Paramètres cinétiques du processus de précipitation de l'hydroxyde de manganèse en milieux amoniacaux 308

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ
Processus d'obtention des nitrophosphates. II. Effet thermique global du processus de désagrégation et les chaleurs spécifiques des solutions réelles 313

O. FLOAREA, M. MIHAI
Dynamique de la formation des gouttes en liquides en écoulement visqueux — modèle mathématique 317

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. II. Distribution des temps de stationnement 322

C. SÂRBU, C. MĂRUTOIU, Z. HEGEDÜS
Détection par la diminution et l'extinction de la fluorescence des composés séparés par chromatographie à couche mince. I. Utilisation des luminophores inorganiques 330

BRÈVES COMMUNICATIONS

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE, M. HERMAN
Synthèse du pentoxyphyline 335

I. TĂNASE, I. IONECI, C. LUCA
Détermination du borate phénylmercurique de phénosept par polarographie en courant alternatif sinusoïdal 336

A. PAVEL
Corrosion intercristalline des composants tubulaires des fours modernes de pétrochimie 338

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat pétrochimique Midia—Năvodari

recenzii

N. V. KOBELEV, M. L. KOVARSKI şi I. S. TIMOFEEV: Rasciot trehsloinîh konstrukţii. **Calculul construcţiilor tristratificate**, Spravocinik, Maşinostroenie, Moscova, 1984, 303 pag.

„Cura de slăbire" a utilajelor, dictată de situaţia actuală şi de perspectivă a materialelor de construcţie, pe de o parte, şi de apetitul economico-constructiv, pe de altă parte, impune căutări asidue de găsire a noi materiale cu caracteristici mecanice cît mai ridicate (şi implicit şi cost mai mare) sau soluţii constructive adecvate cazurilor practice. Una din soluţionările problemei menţionate este aceea a realizării unor construcţii tristratificate (tip sandwich), cu masă specifică redusă şi cu capacitate portantă ridicată. Utilizarea oţelurilor de înaltă rezistenţă, a titanului şi a aliajelor sale, a materialelor plastice armate şi a altor materiale compozite în construcţiile cu pereţi subţiri, este ştiut că, în unele situaţii, este ineficientă din punctul de vedere al stabilităţii mecanice (în procesul fabricării, al transportării, al montării şi/sau al exploatării), avînd în atenţie reducerea valorii momentului de inerţie, respectiv, a rigidităţii lor. Situaţia menţionată lipseşte în cazul recipientelor şi plăcilor tristratificate, al căror perete este realizat din două straturi netede, subţiri, din materiale de înaltă rezistenţă, între care se interpune un strat de umplere, cu grosime mult mai mare decît a primelor două. Capitolul întîi al lucrării debutează cu datele de bază privind construcţiile tristratificate. Spaţiul dintre straturile exterioare, netede, se poate umple continuu sau discret. Umplutura discretă se poate realiza din acelaşi material ca al straturilor portante sau din materiale diferite. Pentru cele trei straturi amintite se pot folosi materiale metalice, nemetalice sau combinaţii ale acestora. Construcţiile tristratificate se consideră simetrice sau asimetrice, după cum straturile portante sînt de aceeaşi grosime şi realizate din acelaşi material, respectiv, straturile portante au grosimi diferite şi sînt fabricate din acelaşi material (simetrie geometrică), au aceeaşi grosime, dar sînt din materiale diferite (asimetrie fizică) sau cu grosimi şi materiale deosebite (asimetrie geometrică şi fizică). Avantajele şi dezavantajele construcţiilor tristratificate sînt prezentate în paragraful al doilea al primului capitol. Printre avantaje, se menţionează: masa redusă pe unitatea de suprafaţă, buna capacitate de izolare termică şi fonică, buna capacitate antivibratorie, rezistenţa ridicată la oboseală, durata îndelungată de viaţă etc. Ca dezavantaje se prezintă: scăderea rezistenţei în exploatare a îmbinărilor lipite, datorită îmbătrînirii cleiului, necesitatea folosirii unor metode moderne şi a unei aparaturi adecvate pentru controlarea nedistructivă a îmbinării stratului de umplutură cu straturile portante, absenţa metodelor sigure de normare a defectelor admisibile etc. În paragraful al treilea, se detaliază ipotezele ce stau la baza calculului construcţiilor tristratificate, ţinînd seama de tipul constituirii peretelui şi de grosimea relativă a stratului de umplutură. În continuare, lucrarea analizează materialele de construcţie folosite pentru realizarea straturilor portante şi a stratului de umplutură, atît din punct de vedere tehnic cît şi economic. Ultimul paragraf al primului capitol se ocupă de tipurile constructive de îmbinare a diferitelor elemente constructive, tristratificate. Capitolul al doilea are în vedere calculul straturilor de umplutură, prezentînd mai întîi tipurile constructive cele mai des întîlnite în practică. După prezentarea caracteristicilor mecanice ale materialelor plastice — simple sau compozite — utilizate în cazul de faţă, în funcţie de temperatură şi de densitate, se trece la indicarea caracteristicilor elastice ale acestora, după cele trei axe ale sistemului de referinţă considerat. Pe lîngă expresiile coeficienţilor Poisson, ale modulelor medii şi reduse de elasticitate longitudinală şi transversală, după cele trei direcţii, sînt redate şi relaţiile de calcul al tensiunilor convenţionale limită, normale şi de forfecare, la solicitările de încovoiere, de comprimare şi de întindere. Mărimile menţionate se dau pentru diferite tipuri constructive de umpluturi discrete (tip fagure cu celule prismatice hexagonale regulate sau lungite, cu şi fără întărire, cu celule prismatice pătrate, cu şi fără întărire, cu celule cilindrice sau cu celule tip recipient conic). Pot fi estimate, de asemenea, prin intermediul tensiunilor limită, sarcinile exterioare critice care le generează.

Capitolul al treilea expune modul de calcul al deplasărilor şi tensiunilor dezvoltate în plăcile tristratificate, plane, de formă dreptunghiulară, cu diferite moduri de rezemare şi de încărcare. Se iau în discuţie, mai întîi, plăcile dreptunghiulare cu straturile netede cu grosimi diferite şi cu sarcină distribuită uniform sau liniar pe toată suprafaţa sau numai pe o porţiune din aceasta. Coeficienţii care intervin în calcule sînt prezentaţi grafic, în funcţie de simplexuri geometrice caracteristice cazurilor analizate. Pentru situaţiile practice, deosebit de utile sînt şi multiplele reprezentări grafice pentru săgeţi şi tensiuni relative, corespunzătoare diferitelor moduri de fixare pe contur a plăcilor dreptunghiulare şi posibilităţile de încărcare. Săgeţile şi tensiunile dezvoltate la solicitări datorită unei sarcini distribuite pe plăci dreptunghiulare tristratificate rigidizate cu una sau cu două nervuri simetrice sînt prezentate în ultimul paragraf al capitolului al treilea.

Capitolul al patrulea al lucrării este destinat stabilităţii barelor şi plăcilor. În primul paragraf se determină, mai întîi, fibra neutră, ţinîndu-se seama de caracteristicile geometrice şi de material, după care se prezintă forţa critică de flambare. În continuare, se analizează problema stabilităţii generale a plăcilor cu rigiditate medie, mică şi mare a stratului de umplere, izotrop sau ortotrop. Sarcina critică de flambare se prescrie în funcţie de un parametru adimensional care depinde de modul de fixare a marginilor plăcii considerate, de dimensiunea comprimată şi de rigiditatea la încovoiere. Tensiunile critice în straturile portante se determină ţinîndu-se seama de configuraţia diagramelor caracteristice $\sigma-\varepsilon$ şi, totodată, de calitatea fabricării plăcilor. Stabilitatea se analizează atît pentru comprimarea unidirecţională, cît şi pe două direcţii perpendiculare, orientate pe lungimea şi pe lăţimea plăcii, ca şi pentru solicitarea de forfecare şi de încovoiere. În paragraful al nouălea, se prezintă formulele pentru pierderea locală a stabilităţii plăcilor cu strat de umplutură tip fagure. Ultimul paragraf al capitolului al patrulea se referă la stabilitatea plăcilor tristratificate cu defecte de fabricaţie sau dezvoltate în timpul exploatării.

Capitolul al cincilea tratează calculul deplasărilor şi al tensiunilor dezvoltate în recipientele cilindrice tristratificate. Se au în vedere mai întîi stările de deformaţii şi de tensiuni în cazul cilindrilor semiinfiniţi, încărcaţi cu eforturi tăietoare şi normale şi momente unitare încovoietoare, pe conturul considerat. Se trece mai departe la luarea în considerare a influenţei unei sarcini uniform distribuite pe suprafaţa interioară a recipientului, asupra stării sale de solicitare, precum şi a unei sarcini distribuite pe circumferinţă, într-o secţiune transversală dată. Se studiază, de asemenea, stările de deformaţii ale unor cilindri lungi (cu lungimea mai mare sau egală cu de două ori lungimea semiundei, caracteristică acestei situaţii) cu sarcini distribuite pe contur, precum şi cu presiune interioară. Se au în vedere şi cilindri rigidizaţi cu inele, aşezate la interiorul construcţiei sau la exteriorul acesteia. Paragraful al şaptelea tratează solicitarea cu forţe axiale sau cu momente încovoietoare a unuia dintre straturile portante. Calculul stărilor de solicitare a recipientului cu încărcări arbitrare se prezintă în paragraful al optulea.

Stabilitatea recipientelor tristratificate este analizată în capitolul al şaselea. Se ia în discuţie, în acest context, stabilitatea în cazul existenţei forţelor axiale de comprimare, a presiunii exterioare, acţionînd separat sau simultan. În continuare, se studiază stabilitatea recipientelor cilindrice solicitate la încovoiere şi la torsiune. Probleme similare se pun şi pentru recipientele conice şi cele sferice. Ultimul paragraf al acestui capitol are în vedere defectele ce pot apare la fabricarea sau în exploatarea recipientelor şi influenţa lor asupra stabilităţii construcţiilor respective.

Ultimul capitol al lucrării fundamentează elementele necesare unei proiectări optimale a plăcilor şi recipientelor tristratificate.

Lucrarea se remarcă printr-o profundă analiză a construcţiilor tristratificate de tip plăci plane şi recipiente (cilindrice, conice, sferice, panouri cilindrice), recomandîndu-se în activitatea de proiectare optimală a utilajelor specifice industriilor de proces, care includ elemente constructive de tipul menţionat.

R. IATAN

PETRU FILIP
SEVER ŞERBAN

Relaţii termodinamice la sinteza metilaminelor

C.Z.: 661.717.3: 536.7

S-a studiat termodinamica reacţiei metanolului cu amoniac urmărindu-se efectul recirculării metil şi trimetilaminelor asupra distribuţiei produşilor. S-a folosit un model de calcul care permite alegerea unor condiţii de recirculare optime pentru un reactor adiabat.

Some thermodynamic aspects of the amonolysis of methanol were studied in order to establish the effect of the recycled mono- and trimethylamine on the products distribution. Optimal recycling conditions were determined for an adiabatic process.

Была изучена термодинамика реакции метанола с аммиаком исследуя эффект рециркуляции метил и триметиламинов на распределение продуктов. Была использована вычислительная модель, позволяющая выбор оптимальных условий рециркуляции для адиабатического реактора.

Metilaminele sînt compuşi intermediari importanţi, utilizaţi la sinteza unor clase foarte diferite de produse, ca: pesticide, medicamente, solvenţi, coloranţi, detergenţi, schimbători de ioni, biostimulatori, agenţi anticorozivi, explozivi, combustibili de rachete etc.

Pe plan mondial capacitatea de producţie a metilaminelor depăşeşte în prezent 400 000 t/an. Astfel, producţia de metilamine reprezintă al 4-lea consumator de metanol în ordinea cantităţilor prelucrate.

Procedeul industrial de obţinere a metilaminelor se bazează pe reacţia metanolului cu amoniacul în prezenţă de catalizatori.

În cadrul preocupărilor legate de amonoliza alcoolilor, cetonelor şi aldehidelor, a fost studiată şi reacţia metanolului cu amoniacul [1], inclusiv unele aspecte privind termodinamica procesului respectiv [2].

Ţinînd cont de evoluţia necesarului de metilamine în ultimii ani, de schimbarea ponderii în consum a unora dintre produse, studiul reacţiei de amonoliză a metanolului a fost reluat, urmărindu-se stabilirea unor procedee de modificare a profilului de producţie în funcţie de necesităţi.

O primă etapă în acest sens o reprezintă detalierea studiului termodinamic al proceselor ce au loc pentru stabilirea parametrilor care pot influenţa distribuţia produşilor de reacţie.

1. Date termodinamice de bază

Principalele reacţii chimice de care trebuie ţinut cont în sinteza metilaminelor din amoniac şi metanol sînt reacţiile (a), (b) şi (c):

$$CH_3OH + NH_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} CH_3NH_2 + H_2O \qquad (a)$$

$$CH_3OH + CH_3NH_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (CH_3)_2NH + H_2O \qquad (b)$$

$$CH_3OH + (CH_3)_2NH \overset{K_3}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3N + H_2O \qquad (c)$$

Acestor trei procese le corespund ecuaţiile de echilibru chimic (1) — (3):

$$[M]\,[H] = K_1\,[A]\,[Me] \qquad (1)$$

$$[D]\,[H] = K_2[M]\,[Me] \qquad (2)$$

$$[T]\,[H] = K_3[D]\,[Me] \qquad (3)$$

În aceste ecuaţii s-au folosit următoarele notaţii:

K_1, K_2, K_3 — reprezintă constante de echilibru pentru cele trei procese considerate;

[A], [Me], [H] — concentraţii molare la echilibru pentru amoniac metanol şi apă;

[M], [D], [T] — concentraţii molare la echilibru ale mono-, di- şi respectiv trimetilaminelor.

Procesul chimic care are loc în sistem este de fapt mult mai complex, avînd loc o serie de reacţii de interconversie între metilamine, toate aceste procese fiind de fapt combinaţii ale celor trei procese de bază considerate.

Astfel, împărţind ecuaţia (2) la ecuaţia (3) se obţine ecuaţia (4), care corespunde de fapt ecuaţiei (d).

$$\frac{[D]}{[T]} = \frac{K_2}{K_3}\,\frac{[M]}{[D]} \qquad (4)$$

$$2(CH_3)_2NH \rightleftharpoons CH_3NH_2 + (CH_3)_3N \qquad (d)$$

În acelaşi mod, din ecuaţiile (1) şi (2) se obţine

Dr. ing. PETRU FILIP, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Organică.
Ing. SEVER ŞERBAN, ICECHIM — Bucureşti.

Tabelul 1

CONSTANTE DE ECHILIBRU ŞI CĂLDURI DE REACŢIE

Proces	Constantă de echilibru	Căldură de reacţie, cal/mol
$CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + H_2O$	$\lg K = \frac{1084}{T} + 0{,}01$	−4 960
$2CH_3NH_2 \rightleftarrows (CH_3)NH + NH_3$	$\lg K = \frac{1028{,}4}{T} - 0{,}877$	−4 700
$2(CH_3)_2NH \rightleftarrows (CH_3)_3N + CH_3NH_2$	$\lg K = \frac{687{,}8}{T} - 0{,}792$	−3 150
$(CH_3)_3N + NH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + CH_3NH_2$	$\lg K = \frac{1725{,}1}{T} + 1{,}673$	+7 850

ecuaţia (5) corespunzătoare procesului (e):

$$\frac{[M]}{[D]} = \frac{K_1}{K_2}\frac{[A]}{[M]} \qquad (5)$$

$$2CH_3NH_2 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + NH_3 \qquad (e)$$

Procesele de tipul (d) sau (e) pot fi reprezentate sub forma unor diagrame de echilibru ternare [3] ca în figura 1.

În aceste diagrame, concentraţiile componentelor reprezentate sînt exprimate neglijîndu-se concentraţiile celorlalte componente din sistem.

După cum se observă, ecuaţiile (4) şi (5) definesc în mod complet echilibrul dintre metilamine şi amoniac. De asemenea, rescriind ecuaţia (1) în forma:

$$\frac{[A]}{[M]} = \frac{1}{K_1}\frac{[H]}{[Me]} \qquad (6)$$

se observă determinarea univocă a concentraţiilor de metanol şi apă dacă sistemul se află la echilibru.

Constantele de echilibru ale proceselor implicate în sinteza metilaminelor pot fi calculate utilizînd date termodinamice standard. Pentru unele reacţii din procese, constantele de echilibru au fost determinate experimental [4], datele respective fiind prezentate în tabelul 1.

2. Efectul raportului iniţial metanol/amoniac asupra compoziţiei amestecului de echilibru

Pentru calculul compoziţiei amestecului de echilibru se pot lua în considerare două variante:

— echilibru realizat în condiţii izoterme;

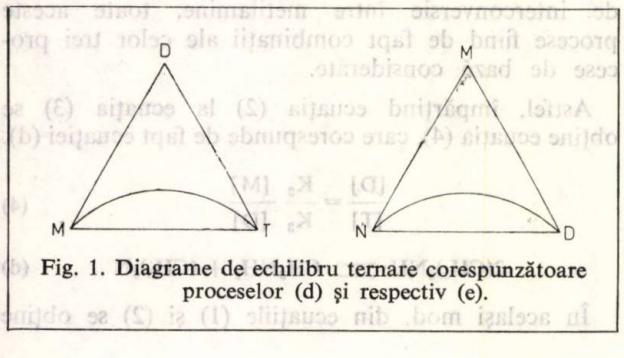


Fig. 1. Diagrame de echilibru ternare corespunzătoare proceselor (d) şi respectiv (e).

— echilibru realizat în condiţii adiabatice.

În primul caz, setul de ecuaţii pe baza căruia se poate calcula compoziţia amestecului de echilibru este următorul:

— ecuaţii de echilibru chimic:

$$K_1 = \frac{[M]\,[H]}{[A]\,[Me]}$$

$$K_2 = \frac{[D]\,[H]}{[M]\,[Me]}$$

$$K_3 = \frac{[T]\,[H]}{[D]\,[Me]}$$

— ecuaţii de bilanţ:

$$[H] = [M] + 2[D] + 3[T] - \text{bilanţ apă}$$

$$[Me] = [Me]_0 - [[M] + 2[D] + 3[T]] - \text{bilanţ MeOH}$$

$$[A] = [A]_0 - [[M] + [D] + [T]] - \text{bilanţ } NH_3$$

În aceste ecuaţii $[Me]_0$ şi $[A]_0$ reprezintă concentraţiile iniţiale de metanol şi respectiv de amoniac.

Substituind ecuaţiile de bilanţ în ecuaţiile de echilibru se obţine un sistem de trei ecuaţii neliniare (7) — (9):

$$K_1\,[[A]_0 - C1]\,[[Me]_0 - C2] = [M]\cdot C2 \qquad (7)$$

$$K_2\,[M]\,[[Me]_0 - C2] = [D]\cdot C2 \qquad (8)$$

$$K_3\,[D]\,[[Me]_0 - C2] = [T]\cdot C2 \qquad (9)$$

În aceste ecuaţii s-a notat:

$$C1 = [M] + [D] + [T]$$

$$C2 = [M] + 2[D] + 3[T]$$

Valorile constantelor K_1, K_2 şi K_3 s-au calculat pe baza unor ecuaţii deduse din datele prezentate în tabelul 1. Aceste ecuaţii sînt:

$$\lg K_1 = \frac{1084}{T} + 0{,}01 \qquad (10)$$

$$\lg K_2 = \frac{2112}{T} - 0{,}867 \qquad (11)$$

$$\lg K_3 = \frac{2799.8}{T} - 1{,}659 \qquad (12)$$

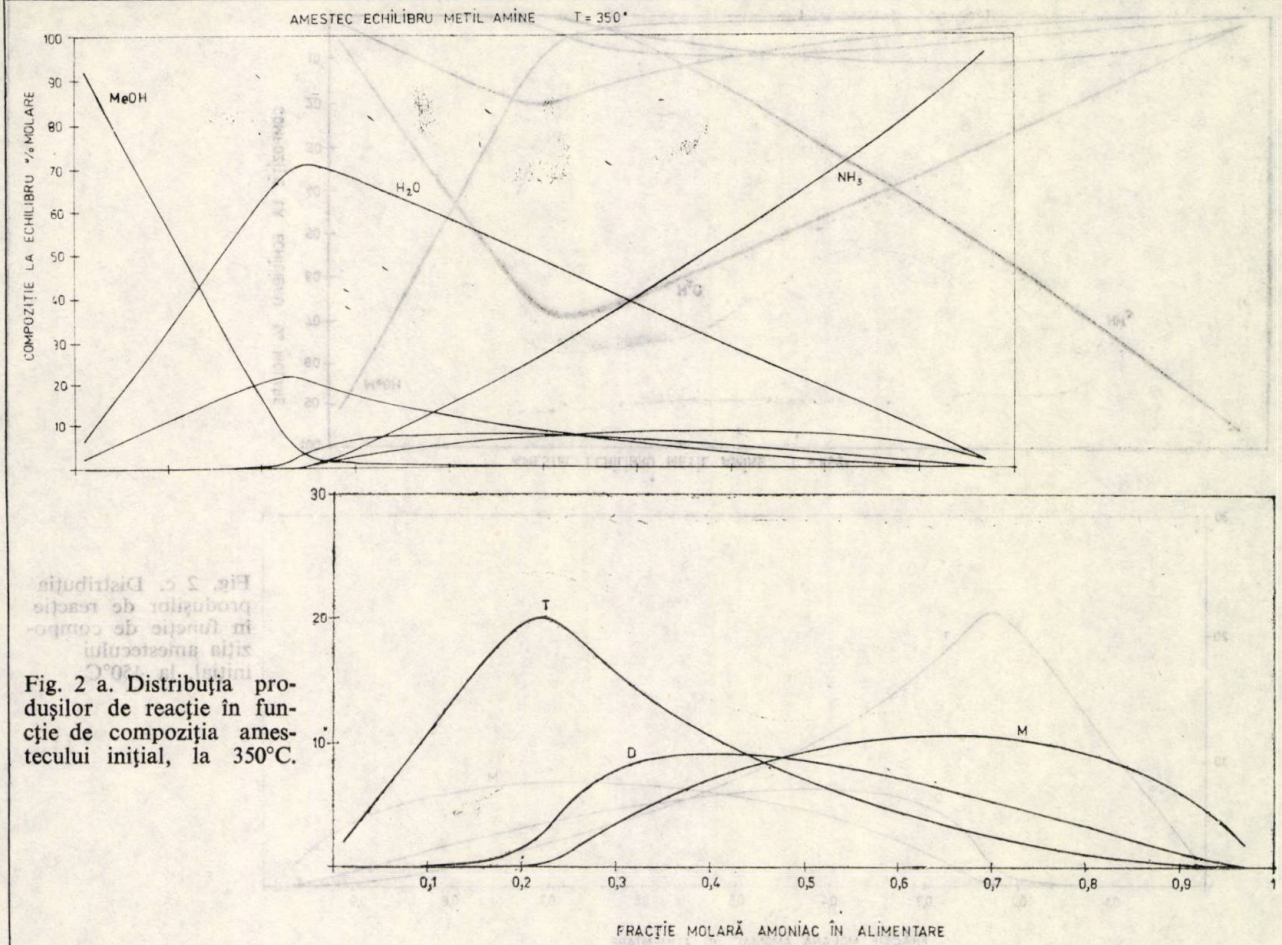


Fig. 2 a. Distribuția produșilor de reacție în funcție de compoziția amestecului inițial, la 350°C.

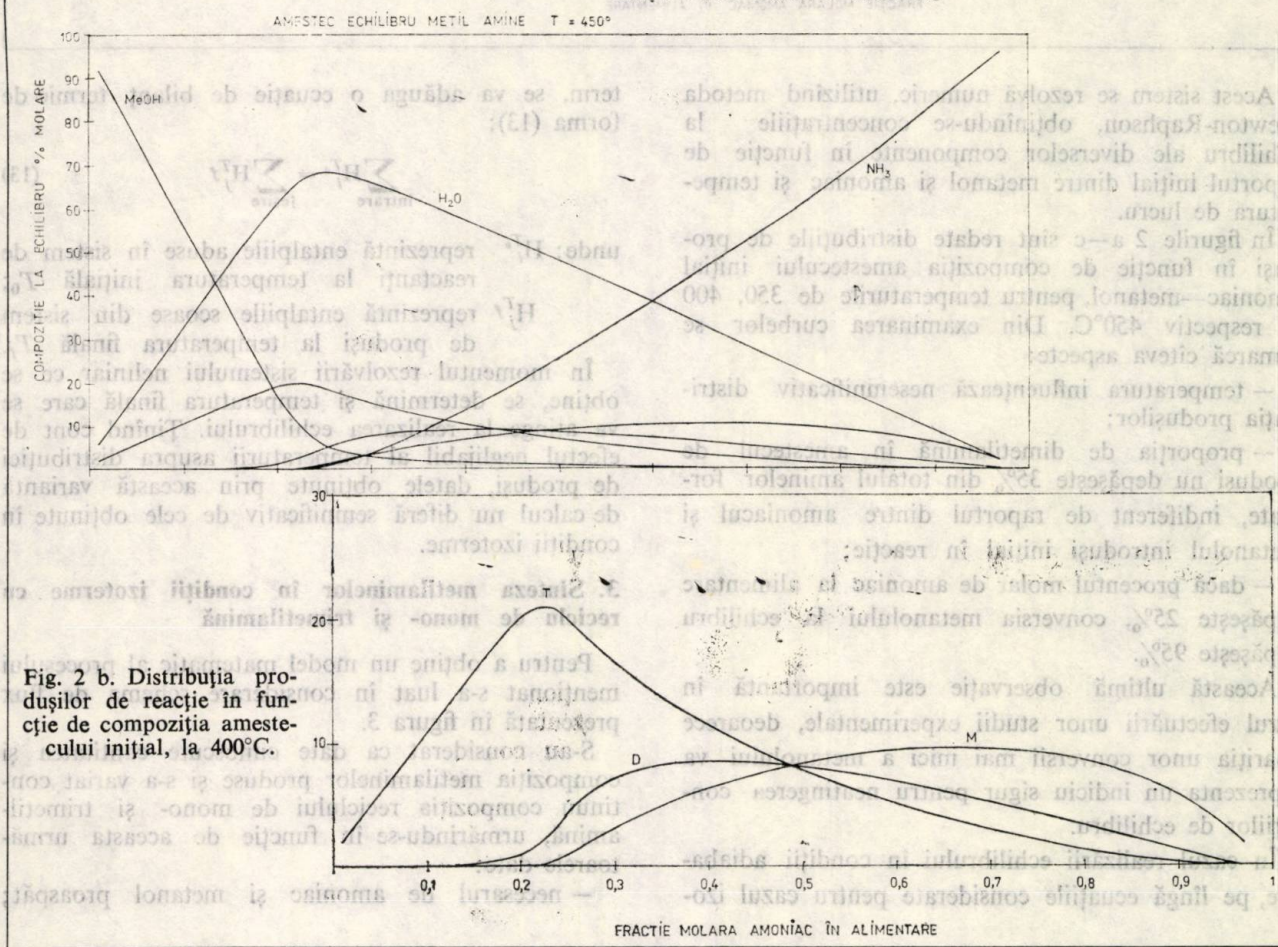


Fig. 2 b. Distribuția produșilor de reacție în funcție de compoziția amestecului inițial, la 400°C.

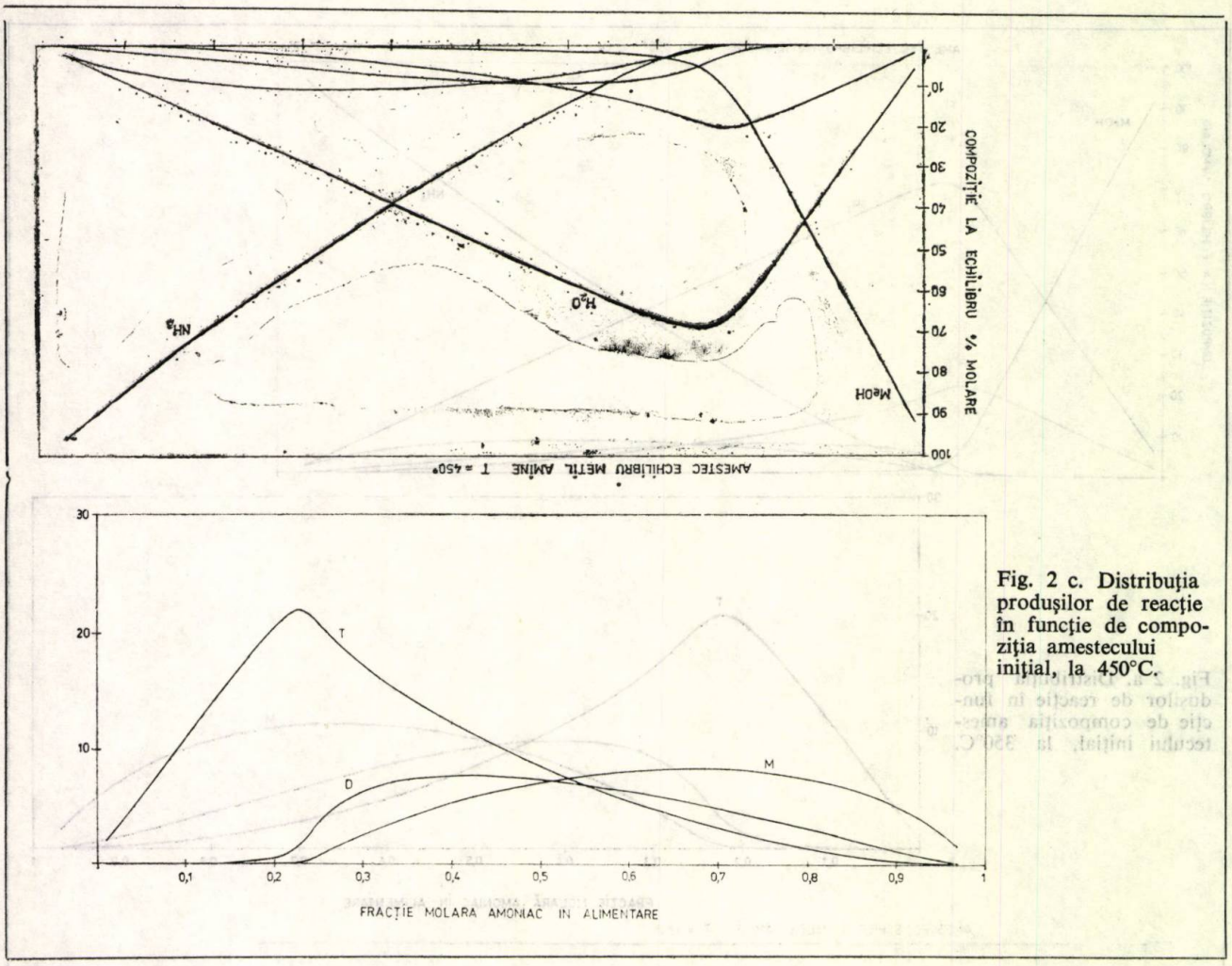


Fig. 2 c. Distribuția produșilor de reacție în funcție de compoziția amestecului inițial, la 450°C.

Acest sistem se rezolvă numeric, utilizînd metoda Newton-Raphson, obținîndu-se concentrațiile la echilibru ale diverselor componente în funcție de raportul inițial dintre metanol și amoniac și temperatura de lucru.

În figurile 2 a—c sînt redate distribuțiile de produși în funcție de compoziția amestecului inițial amoniac—metanol, pentru temperaturile de 350, 400 și respectiv 450°C. Din examinarea curbelor se remarcă cîteva aspecte:

— temperatura influențează nesemnificativ distribuția produșilor;

— proporția de dimetilamină în amestecul de produși nu depășește 35% din totalul aminelor formate, indiferent de raportul dintre amoniacul și metanolul introduși inițial în reacție;

— dacă procentul molar de amoniac la alimentare depășește 25%, conversia metanolului la echilibru depășește 95%.

Această ultimă observație este importantă în cazul efectuării unor studii experimentale, deoarece apariția unor conversii mai mici a metanolului va reprezenta un indiciu sigur pentru neatingerea condițiilor de echilibru.

În cazul realizării echilibrului în condiții adiabatice, pe lîngă ecuațiile considerate pentru cazul izoterm, se va adăuga o ecuație de bilanț termic de forma (13):

$$\sum_{\text{intrare}} H_i^{T_0} = \sum_{\text{ieșire}} H_j^{T_f} \qquad (13)$$

unde: $H_i^{T_0}$ reprezintă entalpiile aduse în sistem de reactanți la temperatura inițială T_0;

$H_j^{T_f}$ reprezintă entalpiile scoase din sistem de produși la temperatura finală T_f.

În momentul rezolvării sistemului neliniar ce se obține, se determină și temperatura finală care se va atinge la realizarea echilibrului. Ținînd cont de efectul neglijabil al temperaturii asupra distribuției de produși, datele obținute prin această variantă de calcul nu diferă semnificativ de cele obținute în condiții izoterme.

3. Sinteza metilaminelor în condiții izoterme cu reciclu de mono- și trimetilamină

Pentru a obține un model matematic al procesului menționat s-a luat în considerare schema de flux prezentată în figura 3.

S-au considerat ca date cunoscute cantitatea și compoziția metilaminelor produse și s-a variat continuu compoziția reciclului de mono- și trimetilamină, urmărindu-se în funcție de aceasta următoarele date:

— necesarul de amoniac și metanol proaspăt;

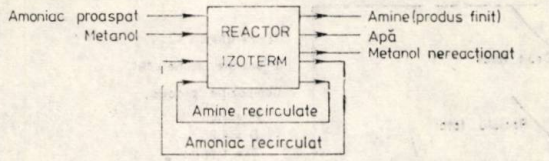


Fig. 3. Schema de fluxuri pentru reactorul de sinteză a metilaminelor.

— cantitatea de amine şi amoniac recirculate care asigură producţia de amine dorită;
— cantitatea de metanol care rămîne nereacţionat.

S-au făcut următoarele notaţii:

D_A^0 — debit molar de amoniac proaspăt;

D_{Me}^0 — debit molar de metanol proaspăt;

D_a^f — debit molar de amine produs finit;

X_M^f, X_D^f, X_T^f — fracţii molare ale celor trei metilamine în produsul finit;

D_H^f — debit molar de apă rezultată din reacţie;

D_A^r — debit molar de amoniac recirculat;

D_{Me}^f — debit molar de metanol nereacţionat;

D_a^r — debit molar de amine recirculate;

X_M^r, X_T^r — fracţii molare ale mono- şi trimetilaminei în aminele recirculate.

Ţinînd cont de aceste notaţii şi de schema de fluxuri din figura 3, se pot scrie următoarele ecuaţii:

— bilanţ de azot:

$$D_A^0 = D_a^f \tag{14}$$

— bilanţ de grupe metil:

$$D_{Me}^0 = D_{Me}^f + D_a^f\left(X_M^f + 2X_D^f + 3X_T^f\right) \tag{15}$$

— bilanţ de oxigen:

$$D_{Me}^0 = D_{Me}^f + D_H^f \tag{16}$$

— ecuaţii de echilibru chimic la ieşirea din reactor:

$$K_1 = \frac{\left(D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r\right)\cdot D_H^f}{D_{Me}^f D_A^r} \tag{17}$$

$$K_2 = \frac{D_a^f X_D^f D_H^f}{D_{Me}^f\left(D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r\right)} \tag{18}$$

$$K_3 = \frac{\left(D_a^f X_T^f + D_a^r X_T^r\right)\cdot D_H^f}{D_{Me}^f D_a^f X_D^f} \tag{19}$$

Rezolvînd sistemul format din ecuaţiile (14) — (19) se obţin relaţiile:

$$D_a^r = \frac{1}{2} D_a^f \left\{\left[\left(\frac{X_T^f}{X_T^r} - \frac{X_M^f}{X_M^r}\right)^2 + 4\frac{K_3}{K_2}\frac{\left(X_D^f\right)^2}{X_T^r \cdot X_M^r}\right]^{1/2} - \left(\frac{X_T^f}{X_T^r} + \frac{X_M^f}{X_M^r}\right)\right\} \tag{20}$$

$$D_{Me}^r = \frac{\left(D_a^f\right)^2 \cdot X_D^f\left(X_M^f + 2X_D^f + 2X_T^f\right)}{K_2\left(D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r\right)} \tag{21}$$

$$D_A^r = \frac{K_2}{K_1}\frac{\left(D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r\right)}{D_a^f \cdot X_D^f} \tag{22}$$

Calculele efectuate conform ecuaţiilor (20) — (22) au fost redate sub forma unor grafice care cuprind debitele de recirculare pentru amoniac, metilamină

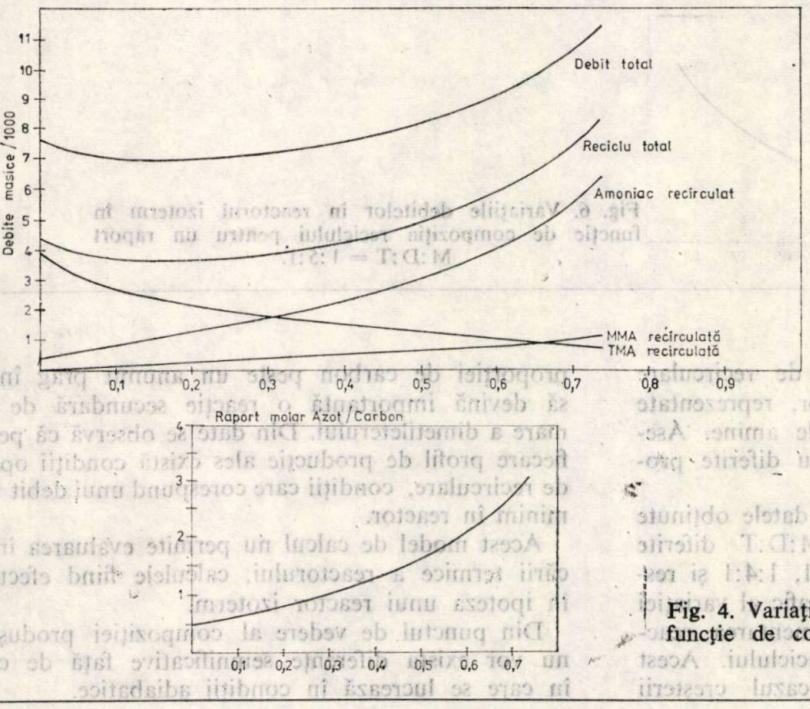


Fig. 4. Variaţiile debitelor în reactorul izoterm în funcţie de compoziţia reciclului pentru un raport M:D:T = 1:3:1.

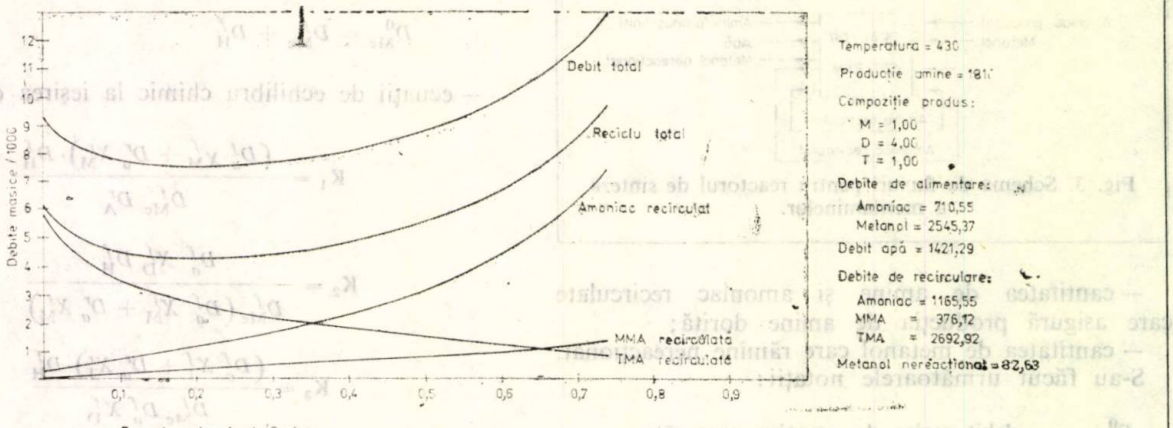


Fig. 5. Variațiile debitelor în reactorul izoterm în funcție de compoziția reciclului pentru un raport M:D:T = 1:4:1.

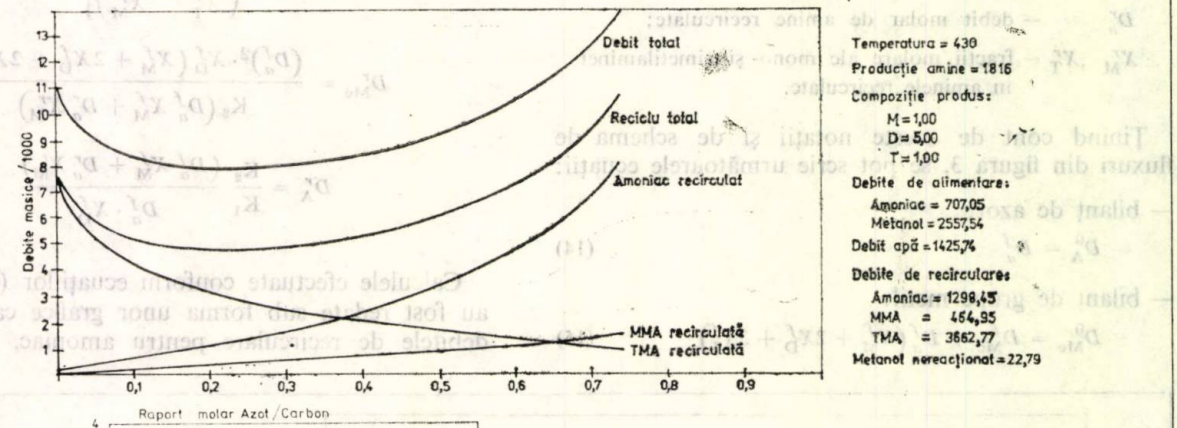


Fig. 6. Variațiile debitelor în reactorul izoterm în funcție de compoziția reciclului pentru un raport M:D:T = 1:5:1.

și trimetilamină alături de debitul de recirculare total și de debitul total prin reactor, reprezentate în funcție de compoziția reciclului de amine. Asemenea curbe au fost calculate pentru diferite proporții de metilamine în produs.

În figurile 4, 5 și 6 sînt prezentate datele obținute pentru trei rapoarte gravimetrice M:D:T diferite în produsul de reacție și anume 1:3:1, 1:4:1 și respectiv 1:5:1. Figurile cuprind și un grafic al variației raportului molar azot/carbon în alimentarea reactorului în funcție de compoziția reciclului. Acest raport este important deoarece în cazul creșterii proporției de carbon peste un anumit prag începe să devină importantă o reacție secundară de formare a dimetileterului. Din date se observă că pentru fiecare profil de producție ales există condiții optime de recirculare, condiții care corespund unui debit total minim în reactor.

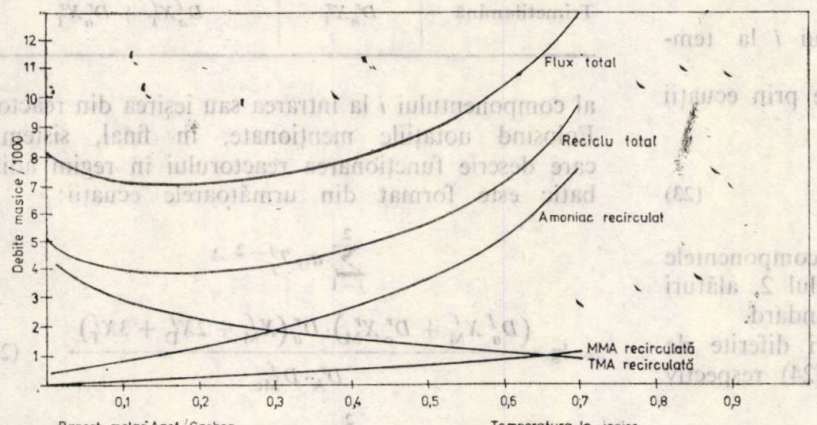
Acest model de calcul nu permite evaluarea încărcării termice a reactorului, calculele fiind efectuate în ipoteza unui reactor izoterm.

Din punctul de vedere al compoziției produșilor, nu vor exista diferențe semnificative față de cazul în care se lucrează în condiții adiabatice.

Tabelul 2

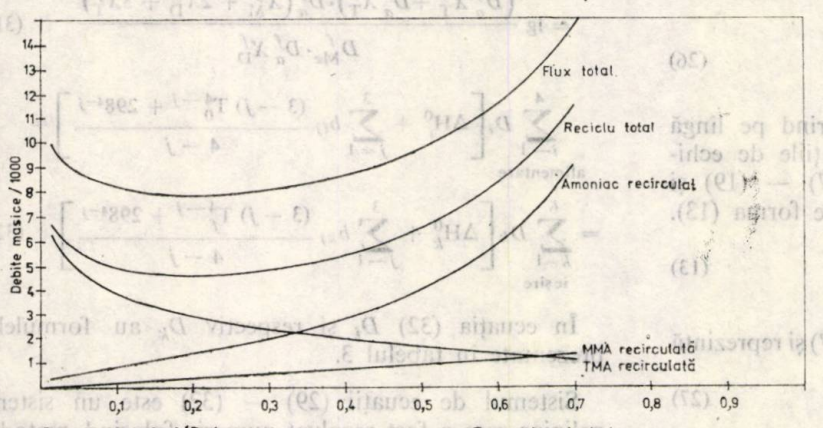
CĂLDURI SPECIFICE ŞI ENTALPII DE FORMARE PENTRU COMPONENTELE SISTEMULUI DE REACŢIE

Nr.	Compus	$b_{11}10^6$	$b_{12}10^3$	b_{13}	Δ_f^H
1	Amoniac	−1,36358	8,9004	5,95647	−1,0920
2	Metanol	−6,91494	24,6565	3,68879	−4,8080
3	Apă	1,09865	1,2141	7,55882	−5,7800
4	Metilamină	−9,62208	31,4787	3,41091	−5,500[3]
5	Dimetilamină	−2,10089	58,0394	1,0776	−4,500[3]
6	Trimetilamină	−32,09930	82,3625	0,49094	−5,700[3]



Temperatura = 350
Producţie amine = 1816
Compoziţie produs:
M = 1,00
D = 3,00
T = 1,00
Debite de alimentare:
Metanol = 2534,84
Amoniac = 715,45
Debit apă = 1414,95
Debite de recirculare:
Amoniac = 1156,46
MMA = 256,53
TMA = 2418,48
Metanol nereacţionat = 15,30
Temperatura finală = 689,02

Fig. 7. Variaţiile debitelor în reactorul adiabat în funcţie de compoziţia reciclului pentru un raport M:D:T = 1:3:1.



Temperatura = 350
Producţie amine = 1816
Compoziţie produs:
M = 1,00
D = 4,00
T = 1,00
Debite de alimentare:
Metanol = 2544,52
Amoniac = 710,55
Debit apă = 1421,29
Debite de recirculare:
Amoniac = 1292,66
MMA = 374,56
TMA = 2524,25
Metanol nereacţionat = 18,18
Temperatura finală = 681,22

Fig. 8. Variaţiile debitelor în reactorul adiabat în funcţie de compoziţia reciclului pentru un raport M:D:T = 1:4:1.

4. Sinteza metilaminelor cu reciclu de mono- şi trimetilamină în condiţii adiabatice

În cazul reactorului funcţionînd în regim adiabatic, pe lîngă ecuaţiile considerate pentru reactorul izoterm s-a luat în considerare o ecuaţie de bilanţ termic pe reactor. S-a considerat cunoscută temperatura din alimentarea reactorului şi s-a urmărit determinarea pe lîngă debitele de recirculare şi a temperaturii la ieşirea din reactor. Faţă de notaţiile precedente s-au mai introdus următoarele:

T_0 — temperatura la intrarea în reactor;

T_f — temperatura la ieşirea din reactor;

ΔH_i^0 — entalpia de formare la temperatura de 298 K pentru compusul i;

Cp_i^T — căldura molară a compusului i la temperatura T.

Căldurile molare au fost reprezentate prin ecuaţii de forma:

$$Cp_i^T = \sum_{j=1}^{3} b_{ij}\, T^{3-j} \tag{23}$$

Valorile coeficienţilor b_{ij} pentru componentele care apar în sistem sînt redate în tabelul 2, alături de căldurile de formare în condiţii standard.

Entalpiile de formare la temperaturi diferite de 298 K au fost calculate cu ecuaţia (24) respectiv după integrare (25).

$$\Delta H_i^T = \Delta H_i^0 - \int_{298}^{T} Cp_i^T \, dT \tag{24}$$

$$\Delta H_i^T = \Delta H_i^0 - \sum_{j=1}^{3} \frac{b_{ij}}{4-j} (T^{4-j} - 298^{4-j}) \tag{25}$$

Şi în cazul acestui model constantele de echilibru s-au calculat cu ecuaţiile (10) — (12), care însă au fost scrise în forma (26).

$$\lg K_i = \sum_{j=1}^{2} a_{ij}\, T^{j-2} \tag{26}$$

În acest caz ecuaţiile modelului cuprind pe lîngă ecuaţiile de bilanţ (14) — (16) şi ecuaţiile de echilibru chimic la ieşirea din reactor (17) — (19) şi o ecuaţie de bilanţ termic pe reactor de forma (13).

$$\sum_{\text{alimentare}} H_i^{T_0} = \sum_{\text{ieşire}} H_j^{T_f} \tag{13}$$

Valorile H_i^T sînt definite prin relaţia (27) şi reprezintă

$$H_i^T = D_i \cdot (\Delta H_i^T + Cp^T \cdot T) \tag{27}$$

suma dintre entalpia de formare la temperatura T şi căldura adusă sau scoasă din sistem de componenta i.

Folosind această definiţie, ecuaţia (13) include şi căldurile de reacţie în bilanţul termic al reactorului. Folosind ecuaţiile (23) şi (25) ecuaţia (27) devine:

$$H_i^T = D_i \left[\Delta H_i^0 + \sum_{j=1}^{3} b_{ij} \frac{(3-j)\, T^{4-j} + 298^{4-j}}{4-j} \right] \tag{28}$$

În această ecuaţie s-a notat cu D_i debitul molar

Tabelul 3

DEBITE MOLARE PENTRU ECUAŢIA 27

Component	D_i	D_k
Amoniac	$D_A^0 + D_A^r$	D_A^r
Metanol	D_{Me}^0	D_{Me}^f
Apă	—	$D_a^f(X_M^f + 2X_D^f + 3X_T^f)$
Metilamină	$D_a^r X_M^r$	$D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r$
Dimetilamină	—	$D_a^f X_D^f$
Trimetilamină	$D_a^r X_T^r$	$D_a^f X_T^f + D_a^r X_T^r$

al componentului i la intrarea sau ieşirea din reactor. Folosind notaţiile menţionate, în final, sistemul care descrie funcţionarea reactorului în regim adiabatic este format din următoarele ecuaţii:

$$\sum_{j=1}^{2} a_{ij}\, T_f^{j-2} = \lg \frac{(D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r) \cdot D_a^r (X_M^f + 2X_D^f + 3X_T^f)}{D_A^r \cdot D_{Me}^f} \tag{29}$$

$$\sum_{j=1}^{2} a_{2j}\, T_f^{j-2} = \lg \frac{D_a^f X_D^f \cdot D_a^f (X_M^f + 2X_D^f + 3X_T^f)}{D_{Me}^f (D_a^f X_M^f + D_a^r X_M^r)} \tag{30}$$

$$\sum_{j=1}^{2} a_{3j}\, T_f^{j-2} = \lg \frac{(D_a^f X_T^f + D_a^r X_T^r) \cdot D_a^f (X_M^f + 2X_D^f + 3X_T^f)}{D_{Me}^f \cdot D_a^f X_D^f} \tag{31}$$

$$\sum_{\substack{i=1 \\ \text{alimentare}}}^{4} D_i \left[\Delta H_i^0 + \sum_{j=1}^{3} b_{ij} \frac{(3-j)\, T_0^{4-j} + 298^{4-j}}{4-j} \right] = \sum_{\substack{k=1 \\ \text{ieşire}}}^{6} D_k \left[\Delta H_k^0 + \sum_{j=1}^{3} b_{kj} \frac{(3-j)\, T_f^{4-j} + 298^{4-j}}{4-j} \right] \tag{32}$$

În ecuaţia (32) D_i şi respectiv D_k au formulele prezentate în tabelul 3.

Sistemul de ecuaţii (29) — (32) este un sistem neliniar care a fost rezolvat numeric folosind metoda Newton-Raphson.

Rezultatele obţinute sînt redate în figurile 7, 8 şi 9, sub forma unor grafice similare cu cele construite pentru cazul reactorului izoterm. În plus faţă de modelul izoterm s-a construit un grafic care reprezintă variaţia temperaturii la ieşirea din reactor în funcţie de compoziţia reciclului de amine.

Calculele s-au efectuat tot în trei variante de compoziţie a produsului finit alegîndu-se aceleaşi rapoarte M:D:T ca şi în cazul reactorului izoterm.

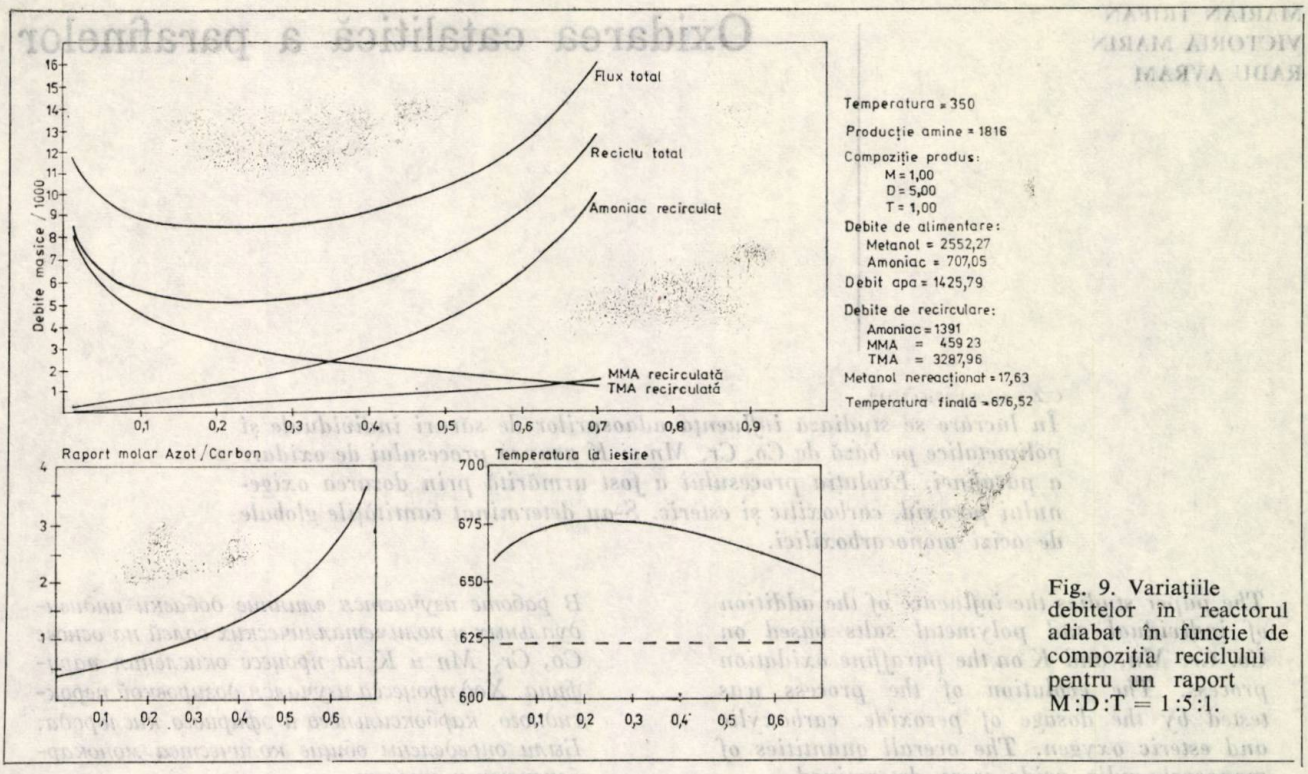


Fig. 9. Variațiile debitelor în reactorul adiabat în funcție de compoziția reciclului pentru un raport M:D:T = 1:5:1.

Din datele obținute se remarcă cîteva aspecte importante:

— recircularea optimă corespunde saltului maxim de temperatură în reactor;

— saltul de temperatură este cu atît mai mic cu cît proporția de dimetilamină în produsul de reacție este mai mare;

— recircularea optimă se situează într-o zonă în care raportul molar azot/carbon este mic, astfel încît există riscul formării unor cantități mari de dimetileter.

5. Concluzii

Studiul efectuat privind termodinamica sintezei metilaminelor prin reacția dintre amoniac și metanol relevă posibilitatea realizării profilului de producție dorit prin recircularea în diferite proporții a metilaminei și trimetilaminei formate în proces.

Limitările procesului sînt legate în special de două aspecte care condiționează alegerea parametrilor optimi pentru proces:

— creșterea consumurilor energetice datorită creșterii recirculărilor prin reactor. Fluxul total prin reactor este cu atît mai mare cu cît este mai mare proporția de dimetilamină în produșii de reacție doriți;

— minimizarea fluxului total prin reactor pentru un anumit profil de producție dorit conduce la scăderea raportului molar azot/carbon și deci la creșterea ponderii reacțiilor secundare.

Bibliografie

1. ȘERBAN, S., Rev. Chim. (București), **14**, 1963, p. 451; ȘERBAN, S. și FILIP, P., „Raționalizarea producției de dimetilamină", lucrare nepublicată. Centrul de Chimie Organică — ICECHIM, 1984.
2. DUTKAI, E., Rev. Chim. (București), **26**, 1975, p. 371.
3. RAMIOUILE, J. și DAVID, A., Hydroc. Proc., 1981, p. 113.
4. ISSOIRE, J. și van LONG, C., Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 2004

Intrat în redacție: 14. II. 1986.

brevete

PROCEDEU DE SEPARARE A WOLFRAMULUI, CUPRULUI ȘI NICHELULUI DIN DEȘEURI DE CONTACTE ELETRICE SINTERIZATE

Brevet R.S.R. nr. 86886

Prin procedeul prezentat conform invenției, se efectuează solubilizarea cuprului și nichelului din deșeuri de contacte electrice prin tratarea acestora cu acid azotic cu concentrații de 58—64%, urmată de precipitarea subsecventă din soluția azotică rezultată, cu soluție cu conținut de 20% Na_2CO_3 și 20% NaOH sau, în modul cunoscut, cu soluție de amoniac concentrat. Precipitatul obținut se calcinează la 800—900°C, rezultînd un amestec de oxizi de cupru și nichel care se reduc în curent de hidrogen, la 600—700/C, la forma metalică. Metalele respective se reutilizează după măcinare și sortare granulometrică.

Wolframul separat sub formă de pulbere metalică, după solubilizarea cuprului și nichelului, se usucă la 500°C în atmosferă de hidrogen și se reutilizează ca atare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— operativitate în recuperarea elementelor valoroase;

— randamente ridicate, precum și folosirea integrală a subproduselor obținute (apele reziduale cu conținut de azotat de amoniu).

Dosar nr. 111974
Data înregistrării: 01.09.1983
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl.[3]: C22B34/36//C22B15/12//C22B23/04
Titular: Întreprinderea de Utilaj Chimic, Făgăraș

MARIAN TRIFAN
VICTORIA MARIN
RADU AVRAM

Oxidarea catalitică a parafinelor

C.Z.: 66,094.37:665.412

În lucrare se studiază influența adaosurilor de săruri individuale și polimetalice pe bază de Co, Cr, Mn și K asupra procesului de oxidare a parafinei. Evoluția procesului a fost urmărită prin dozarea oxigenului peroxid, carboxilic și esteric. S-au determinat cantitățile globale de acizi monocarboxilici.

The paper studies the influence of the addition of individual and polymetal salts based on Co, Cr, Mn, and K on the paraffine oxidation process. The evolution of the process was tested by the dosage of peroxide, carboxylic and esteric oxygen. The overall quantities of monocarboxylic acids were determined.

В работе изучается влияние добавки индивидуальных и полиметаллических солей на основе Co, Cr, Mn и K на процесс окисления парафина. Ход процесса изучался дозировкой пероксидного, карбоксильного и эфирного кислорода. Были определены общие количества монокарбоксильных кислот.

Întrucît, în ultimul deceniu, tehnologia de obținere a acizilor grași sintetici prin oxidarea cu aer a parafinelor, în prezența unor catalizatori pe bază de mangan și potasiu, nu s-a schimbat, este necesar să se mărească atît cantitatea, cît și calitatea acizilor, deoarece aproximativ 70% din costul acizilor grași sintetici îl reprezintă parafina.

În prezent, o cerință majoră a tehnologiei de obținere a acizilor grași sintetici o reprezintă mărirea selectivității procesului în totalitate, iar în particular, mărirea selectivității fazei de oxidare; pentru rezolvarea problemelor cu privire la selectivitatea procesului se disting două direcții mai importante, una legată de compozițiile optime de catalizatori și alta de adîncire a cunoștințelor cu privire la mecanismul oxidării.

Referitor la prima direcție, în literatură sînt descrise studii cu privire la efectul sinergetic al unor catalizatori pe bază de Mn și K [1—6], Mn, Na, și Ca[7] și alte combinații catalitice, analizîndu-se rezultatele obținute.

În privința mecanismului de oxidare a *n*-alcanilor, a fost emisă o serie de ipoteze [7—11], care au fost confirmate în parte de cercetările experimentale.

În această lucrare se studiază unele aspecte legate de efectul individual și comun al unor catalizatori pe bază de Mn, Co, K și Cr, respectiv implicațiile ce se resimt asupra indicilor de oxidare a parafinei tehnice.

Dr. ing. MARIAN TRIFAN și conf. dr. ing. RADU AVRAM, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VICTORIA MARIN, Combinatul Petrochimic — Pitești.

Partea experimentală

Este unanim recunoscut faptul că reacția de oxidare a *n*-alcanilor decurge după un mecanism înlănțuit, avînd la bază inițierea prin intermediul unor radicali liberi, care în prezența oxigenului conduc la formarea de alchilperoxizi și alchilhidroperoxizi; atît atacul oxigenului asupra hidrocarburii, cît și descompunerea ulterioară a compușilor peroxidici depind de condițiile de reacție. Viteza reacției de oxidare în fază lichidă depinde de presiunea parțială a oxigenului dizolvat, de temperatură și de transferul de masă între faze, factori care pot face ca reacția să se desfășoare în domeniul cinetic sau difuzional. Condițiile experimentale au fost astfel alese încît reacția de oxidare a parafinei tehnice (tabelul 1) să se poată

Tabelul 1

COMPOZIȚIA PARAFINEI, %

C_{18} — 1,15	C_{23} — 6,80	C_{28} — 9,60
C_{19} — 2,05	C_{24} — 10,50	C_{29} — 9,30
C_{20} — 2,30	C_{25} — 11,30	C_{30} — 7,80
C_{21} — 2,70	C_{26} — 11,90	C_{31} — 6,20
C_{22} — 2,90	C_{27} — 10,60	C_{32} — 4,90

desfășura în limita domeniului cinetic; aceste condiții au constat în:

— menținerea unei concentrații mai mari a oxigenului dizolvat (4,5 l/h.g parafină), față de cantitatea stoechiometrică, pentru a favoriza trecerea rapidă a metalului din catalizator de la o valență inferioară la o valență superioară, ceea ce duce la o capacitate ridicată de inițiere și propagare a reacției;

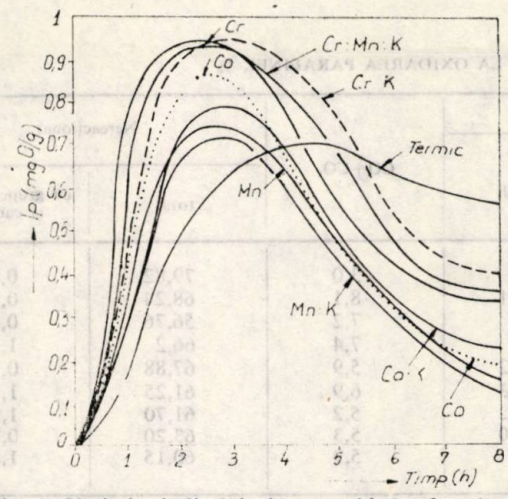


Fig. 1. Variația indicelui de peroxid în funcție de timp.

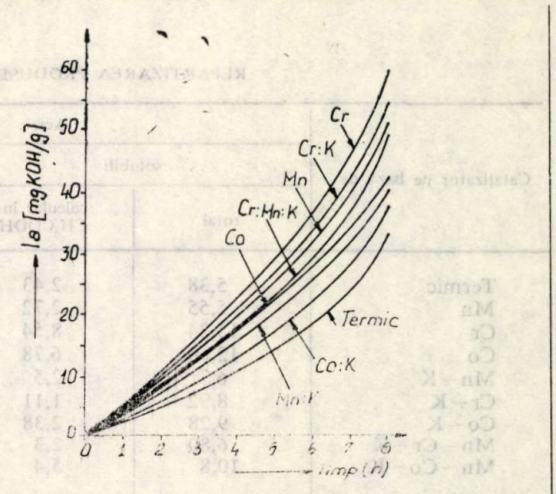


Fig. 2. Variația indicelui de aciditate în funcție de timp.

— fixarea unei temperaturi de lucru de 120°C, deoarece s-a constatat din experiențele anterioare [6] că, în cazurile în care s-au oxidat *n*-alcani la temperaturi mai mari de 130°C, catalizatorul se depune în masa de reacție cu atît mai mult, cu cît temperatura este mai mare iar depunerea face ca reacția să se desfășoare parțial în domeniul necatalitic, avînd drept consecință înrăutățirea indicilor de calitate a acizilor;

— păstrarea unui transfer de masă între faze foarte intens, pentru a se evita desfășurarea oxidării în domeniul difuzional. Aceasta s-a realizat prin însăși construcția reactorului de oxidare.

Catalizatorii pe bază de Mn, K, Co și Cr au fost preparați după metode cunoscute [12]. S-au făcut oxidări în regim termic și catalitic. În sistem catalitic, oxidarea parafinei s-a făcut în prezența catalizatorilor singulari și a combinațiilor dintre aceștia (Mn—K, Co—K, Cr—K, Mn—Co—K și Mn—Cr—K). Timpul de reacție s-a menținut la 480 min.

Urmărirea în timp a reacției de oxidare a parafinei s-a făcut prin determinarea indicilor de aciditate la fiecare 30 min. și, în final, prin determinarea cantității globale de esteri, compuși cu grupări carbonil și hidroxil; repartiția acizilor monocarboxilici separați conform tehnicilor cunoscute [13] s-a determinat cromatografic; au fost analizate și gazele de reacție pentru a se determina monoxidul și dioxidul de carbon.

Interpretarea datelor experimentale

Datele experimentale cu privire la acumularea compușilor peroxidici (valoarea indicilor de peroxid) arată că, la oxidările făcute în prezența catalizatorilor, perioada de inducție este mai mult sau mai puțin diminuată (față de procesul necatalitic), în funcție de capacitatea de inițiere a metalului din compoziția catalizatorului (fig. 1); în general, perioada de inducție a fost mai mică atunci cînd s-au făcut oxidări numai în prezența catalizatorilor singulari. Referitor la compușii acizi (valoare dată de indicii de aciditate), se constată că viteza de acumulare depinde în mare măsură de compoziția catalizatorului; în final, cantitatea globală de acizi liberi din masa de reacție a fost ceva mai mare cînd în reacție s-a folosit un singur catalizator (fig. 2). Obținerea unui indice de aciditate mai ridicat, în aceleași condiții de lucru, este strîns legată de conversia parafinei la acizi sau produși secundari.

Datele privind formarea și acumularea în masa de reacție a esterilor (tabelul 2) arată că, în prezența catalizatorului pe bază de crom, indicele de ester este superior celorlalte cazuri; în cazul folosirii catalizatorilor pe bază de Co, Co:K și în oxidarea termică valorile indicilor de ester sînt mai scăzute. În celelalte cazuri s-au format și s-au acumulat în masa de reacție cantități comparabile de esteri. S-au determinat și

Tabelul 2

INDICII DE ACIDITATE, ESTER, HIDROXIL [mg KOH/g] și CARBONIL [mg O/g]

Catalizator pe bază de	Indice de aciditate		Indice de		
	oxidat	condens apos	ester	hidroxil	carbonil
Termic	37,83	73,2	49,06	2,8	7,25
Mn	50,12	125	89,4	6,22	24,0
Cr	57,22	123	106,2	9,9	15,3
Co	48,5	118	35,9	32,8	20,12
Mn—K	47,65	150	73,27	3,95	15,6
Cr—K	54,36	93,5	89,6	7,16	17,8
Co—K	46,30	107,5	40,38	25,4	18,2
Mn—Cr—K	49,3	63,2	72	2,2	12,3
Mn—Co—K	45,25	88,9	37,4	23,6	16,1

Tabelul 3

REPARTIZAREA PRODUSELOR OBȚINUTE LA OXIDAREA PARAFINEI, %

Catalizator pe bază de	Acizi			$CO+CO_2$	Nereacționat	
	solubili		insolubili		total	cu grupe hidroxil și carbonil
	total	calculat în CH_3COOH				
Termic	5,38	2,43	11,8	3,0	79,82	0,82
Mn	5,55	2,72	18,11	8,1	68,24	0,94
Cr	15,24	8,54	20,8	7,2	56,76	0,96
Co	12,60	6,78	13,8	7,4	66,2	1,60
Mn—K	6,7	2,5	19,52	5,9	67,88	0,78
Cr—K	8,92	1,11	22,93	6,9	61,25	1,25
Co—K	9,28	2,38	24,82	5,2	61,70	1,90
Mn—Cr—K	6,80	2,3	24,70	5,3	63,20	0,70
Mn—Co—K	10,8	5,4	15,9	5,9	60,15	1,85

cantitățile globale de compuși cu grupări carbonil și hidroxil. Rezultatele obținute arată că acești compuși s-au obținut în cantități relativ mari cînd oxidările s-au făcut în prezența catalizatorului pe bază de cobalt (indicii de carbonil și hidroxil, tabelul 2). Așa cum reiese din tabelul 2, compușii cu grupare carbonil ce s-au obținut fie în oxidarea termică, fie în oxidările catalitice sînt cantitativ mai mulți decît cei cu grupare hidroxil (cu excepția cobaltului, care generează mai mulți compuși cu grupare hidroxil). În timpul reacției de oxidare a parafinei, gazele de reacție au antrenat și produse condensabile, care au fost reținute și prelucrate conform tehnicilor cunoscute; condensul uleios a fost prelucrat cu masa oxidată; acizii solubili, din condensul apos, s-au calculat pe baza indicilor de aciditate (tabelul 2), în procente de acid acetic (global). În procesul de oxidare, o parte din parafină suferă și degradări înaintate, fapt confirmat și de cantitățile de monoxid și dioxid de carbon (tabelul 3).

Prelucrarea masei oxidate conform tehnicilor cunoscute [13] a permis întocmirea unui bilanț de materiale (tabelul 3) și determinarea cromatografică a repartiției acizilor monocarboxilici. Din bilanțul material (tabelul 3), se constată că prezența unor catalizatori au determinat o mărire a conversiei parafinei, dar această mărire nu a fost în toate cazurile în favoarea creșterii cantitative a acizilor doriți. Parafina nereacționată a fost analizată în scopul determinării compușilor cu grupări carbonil și hidroxil care rămîn și se recirculă. Datele obținute (tabelul 3) arată că parafina recirculată a conținut o cantitate mai mare din acești compuși atunci cînd oxidările au fost făcute în prezența catalizatorului pe bază de cobalt.

Luînd în discuție acizii insolubili care s-au format în procesul de oxidare a parafinei, s-a recurs la o grupare a acestora în funcție de domeniile actuale de utilizare în industrie (tabelul 4), și anume acizii $C_5—C_9$, acizi $C_{10}—C_{20}$ și acizi cu peste douăzeci de atomi de carbon ($> C_{20}$); s-au calculat și procentele de acizi polifuncționali care se separă împreună cu acizii insolubili, deoarece cantitatea acestora arată în ce măsură este influențată calitatea acizilor grași sintetici de prezența unui anumit catalizator în procesul de oxidare. La oxidările făcute în prezență de catalizatori, s-au obținut procente mai ridicate de acizi $C_{10}—C_{20}$; cînd s-au folosit catalizatorii pe baza unui singur metal, procentele de acizi $C_{10}—C_{20}$ au fost comparabile. Se constată că atunci cînd catalizatorul a avut crom, au rezultat procente mai scăzute de acizi $C_5—C_9$ și mai ridicate de acizi cu peste douăzeci de atomi de carbon. Referitor la procentul de acizi polifuncționali — compuși care înrăutățesc indicii de calitate ai acizilor grași sintetici — se remarcă faptul că în oxidările făcute cu monocatalizator pe bază de crom și cobalt valorile sînt mai mari; cînd în compoziția catalizatorului au intrat și alte elemente, procentul acizilor polifuncționali a scăzut mult mai mult în cazul cromului, decît în cel al cobaltului. Prezența cromului și a cobaltului în sistemele catalitice folosite determină o mărire a conversiei globale a parafinei, însă apar două aspecte: a) în prezența cobaltului, se formează cantități mai mari de compuși cu grupa —CO și —OH ce se repartizează în produsul de recirculare și acizii bruți, înrăutățind indicii de calitate ai ambelor produse și crește conversia la acizi inferiori; b) în prezența cromului, creșterea procentului de transformare a parafinei se face în favoarea acizilor grași insolubili și, în special, a celor cu peste zece atomi de carbon. Comparînd datele obținute prin folosirea unui catalizator pe bază de Mn și K (catalizator industrial) cu cele obținute cu catalizatori pe bază de Cr—K, Co—K, Mn—Cr—K și Mn—Co—K, se constată că se pot obține unele îmbunătățiri privind conversia parafinei și selectivitatea procesului.

Tabelul 4

REPARTIZAREA ACIZILOR INSOLUBILI, %

Catalizator pe bază de:	Acizi $C_5—C_9$	Acizi $C_{10}—C_{20}$	Acizi $> C_{20}$	Acizi polifuncționali
Termic	41,1	53,4	3,8	1,7
Mn	35	60,82	3,2	0,98
Cr	27,9	61,9	5,4	4,8
Co	32,83	60,12	3,4	3,65
Mn—K	32,15	61,3	4,65	1,9
Cr—K	22,05	69,5	5,5	2,95
Co—K	30,08	65,5	2,1	2,32
Mn—Cr—K	21,8	70,45	5,9	1,85
Mn—Co—K	29,2	63,85	3,8	3,15

Pentru îmbunătăţirea calităţii acizilor graşi sintetici este necesar să se evite folosirea catalizatorului în care este inclus cobaltul, care aduce neajunsurile menţionate. Datele obţinute sugerează că nu ar fi indicat să se schimbe actuala natură a catalizatorului industrial (Mn-K) pentru oxidarea parafinelor ci să se găsească o componentă de reglare, cum ar fi cromul sau alt metal, care să îmbunătăţească indicii de oxidare şi de calitate pentru acizii graşi.

Concluzii

Datele privind oxidarea parafinei în fază lichidă, termic şi în prezenţa unor adaosuri de săruri metalice, în scopul obţinerii unor posibilităţi de îmbunătăţire a selectivităţii procesului arată că:

— natura adaosului catalitic pe bază de săruri metalice influenţează conversia totală a parafinei;

— adaosurile pe bază de cobalt îmbunătăţesc indicii de oxidare, însă diminuează calitatea acizilor obţinuţi şi măresc concentraţia produşilor secundari din parafina neconvertită;

— înglobarea catalizatorului pe bază de crom în catalizatorul pe bază de mangan—potasiu determină o creştere a conversiei parafinei la acizi cu masă moleculară medie.

Bibliografie

1. MANAKOV, N. M., Khim. Prom., **2**, 1974, p. 95.
2. MOROZOV, A. L., DOROGININA, E. L. şi ALEXEEVA, I. N., Neftepererabotka i Neftekhimiya, **8**, 1977, p. 32
3. RAZUMOVSKI, D. S., Zh. Prikl. Khim. **41**, 1968, p. 863
4. VOSKRESCENKAYA, N. K., Zh. Prik. Khim., **49**, 1979, p. 1117.
5. SOLIANICOV, V. M., DEMIDOV, I. N. şi PERCENKO, A. A., Neftehimiya, **4**, 1982, p. 531
6. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M. şi AVRAM, R., Bull. Inst. Politehnic Bucureşti, **41**, nr. 2, 1979
7. DROZDOV, S. A., Neftepererabotka i Neftekhimia, **4**, 1977, p. 34
8. GRÜN, A. şi ULBRICH, E., Z. Ang. Chem., **36**, 1923, p. 125
9. ERMOLAEVA, I. L., MOSCOVICI, L. L. şi FREIDIN, C. B., Neftepererabotka i Neftekhimiya, 35, 1968.
10. PRÜKNER, N., Chem. Tech., **5**, 1952, p. 193.
11. MANAKOV, N. M., Neftekhimiya, **10**, nr. 6, 1970, p. 860.
12. DRIMUŞ, I. şi TRIFAN, M., Revue Roumaine Chim., **27**, 1977, p. 1053
13. AVRAM, R. şi TRIFAN, M., Rev. Chim., **32**, nr. 12, 1981, p. 1159

Intrat în redacţie: 5.VII.1985

recenzii

K. WINNACKER şi L. KÜCHLER: Chemische Technologie, Band 1, Allgemeines, 4 Auflage, **Tehnologie chimică, vol. I: Generalităţi. Ediţia a 4-a, revăzută.** Carl Hanser Verlag, München, Viena, 1984, 769 pag.

În cei zece ani care au trecut de la apariţia ediţiei a III-a a volumului, s-au produs modificări profunde în domeniul tehnologiei chimice, chimia pătrunzînd în noi sectoare ale vieţii economico-sociale, ceea ce a adus noi obligaţii dar şi noi critici. Tehnologia chimică este astăzi, mai mult ca în trecut, subordonată modificărilor politice şi economice.

Cea mai importantă modificare pentru industria chimică a constituit-o criza petrolului, care a adus o scumpire a meteriilor prime şi a energiei. Acest fapt a condus la reanalizarea acelor procese care s-au bazat pe ţiţei sau care au fost legate de un consum mare de energie. Această necesitate de adaptare a condus la elaborarea unor măsuri eficiente de economisire a energiei şi a materiilor prime prin inovări şi restructurări în tehnologia chimică.

Instabilitatea de pe piaţa petrolului s-a transmis şi în celelalte domenii ale chimiei, ceea ce a condus, în multe cazuri la apariţia unor direcţii de lucru, menite să contracareze influenţele negative ale crizei.

Pătrunderea tot mai profundă a chimiei şi tehnologiei chimice în viaţa oamenilor a adus cu sine probleme de protecţie a mediului înconjurător şi măsuri de protecţie a muncii şi instalaţiilor.

Tehnologia chimică are astăzi mari răspunderi şi obligaţii. Ea are însă şi posibilităţi mari de a le rezolva favorabil. În acest sens, de o reală importanţă sînt nu numai progresele în cunoaşterea chimiei ci şi progresele înregistrate în alte domenii, ca matematica, tehnica de calcul sau biologia.

Toate aceste schimbări petrecute în lume în ultimii ani au fost luate în considerare de colectivul larg de autori.

În capitolul „Generalităţi" sînt tratate bazele ştiinţifice şi tehnice ale tehnologiei chimice. Cartea este structurată pe părţi, fiecare parte conţinînd un număr de capitole, în total 11 părţi şi 67 de capitole.

Partea I tratează dezvoltarea istorică a tehnologiei chimice în aspectele ei generale.

Partea a II-a se referă la bazele teoretice şi experimentale ale proceselor mecanice: măsurarea particulelor, separarea, mărunţirea, aglomerarea, amestecarea, transportul hidraulic şi pneumatic.

Partea a III-a descrie bazele proceselor termice: transferul de căldură, separări de faze pe cale termică.

Partea a IV-a aduce în discuţie bazele tehnicii de reacţie: date termodinamice şi cinetice, transport de materie, calculul reactoarelor, alegerea condiţiilor de lucru.

Partea a V-a prezintă metode de dezvoltare a proceselor: transpunerea la diferite scale a reactoarelor şi a celorlalte utilaje chimice.

Partea a VI-a sintetizează probleme de planificare şi construire a instalaţiilor industriale, proiecte de lucru, planuri detaliate, montări, tendinţe în construirea de instalaţii chimice.

Partea a VII-a prezintă materialele necesare pentru construirea de aparate în tehnologia chimică: bazele alegerii materialelor şi utilizarea lor în construcţia de aparate.

Partea a VIII-a se referă la tehnica de măsurare şi control în industria chimică şi sînt descrise tehnicile de măsurare folosite, tehnicile de conducere a proceselor ca şi sisteme automatizate de proces.

Partea a IX-a cuprinde probleme de protecţia mediului înconjurător: purificarea apelor reziduale, a aerului şi îndepărtarea reziduurilor în industria chimică.

O parte importantă, a X-a, este consacrată măsurilor de protecţia muncii şi instalaţiilor; tehnica securităţii muncii, protecţia individuală, bazele juridice ale măsurilor de protecţia muncii ca şi practica aplicării lor.

Ultima parte, a XI-a, se referă la brevete cu toate aspectele ştiinţifice, tehnice şi juridice care decurg din formalităţile pentru obţinerea lor.

Acest tratat modern despre bazele tehnologiei chimice este deosebit de util pentru toţi cei care studiază, aplică sau lucrează ca specialişti în industria chimică.

N. I. IONESCU

RODICA VÎLCU
ZOICA CENUŞE

Studiul echilibrului lichid—vapori, în condiţii izobare, în sistemul binar propenoxid—aldehidă acetică

C.Z.: 541.123.2

S-au determinat, în condiţii izobare ($P = 760$ mm Hg) datele de echilibru lichid—vapori pentru sistemul propenoxid—aldehidă acetică. Datele experimentale obţinute au permis calcularea coeficienţilor de activitate, ale căror valori indică comportarea ideală a sistemului. Aceştia se pot corela pe întregul domeniu de concentraţie cu o ecuaţie de tip Margules cu o abatere de 6.10^{-3} în raport cu entalpia liberă de exces adimensională G^E/RT.

The liquid-vapour balance was determined for the propeneoxideacetic aldehyde system under isobaric conditoons ($P = 760$ mm Hg). The experimental data thus obtained allowed the computation of the activity coefficients, their values showing the ideal behaviour of the system. These may be correlated on the whole concentration domain to a Margules equation with a deviation of $6 \cdot 10^{-3}$ with respect to the free dimensionless excess enthalpy.

Были определены в изобраных условиях ($P = 760$ мм рт. ст) данные по равновесию жидкость-пар для системы пропеноксид-ацетальдегид. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитывать коэффициенты активности, значения которых указывают на идеальное поведение системы. Их можно коррелировать по всему интервалу концентраций суравнением типа Маргулес, отклонением $6 \cdot 10^{-3}$ по отношению к безразмерной избыточной свободной энтальпии G^E/RT.

Cerinţele industriei chimice pentru propenoxid au crescut vertiginos, lucru semnificativ ilustrat [1] de datele prezentate în tabelul 1, în care este redată creşterea producţiei de propenoxid în unele ţări din lume (t/an).

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE PROPENOXID ÎN UNELE ŢĂRI (t/an)

Ţara	Anii			
	1964	1966	1975	1980
Belgia	19 976	24 970	EUROPA	EUROPA
Franţa	21 336	21 792	634 000	peste
R.F.G.	58 506	68 100		1 000 000
Italia	11 804	17 704		
Suedia	3 178	3 178		
Anglia	44 038	63 106		
Japonia	70 370	77 634	422 000	
S.U.A.	272 400	354 120	832 000	peste
Brazilia			45 000	1 000 000

Propenoxidul are o arie largă de întrebuinţări. El este utilizat ca materie primă pentru obţinerea propilenglicolului şi a derivaţilor săi, a poliesterilor nesaturaţi. Eterii propilenglicolului cu puţin alcool trifuncţional permit obţinerea poliesterilor ce intră în compoziţia spumelor poliuretanice flexibile şi rigide. Propenoxidul este, de asemenea, utilizat în obţinerea poliglicolilor şi a poliesterilor inferiori, folosiţi ca umectanţi pentru celofan, a agenţilor tensioactivi, a plastifianţilor şi a lubrifianţilor, a solvenţilor pentru ceruri, precum şi la obţinerea unor intermediari în sinteze chimice prin hidroclorurare. Propenoxidul se obţine la scară industrială prin două procedee:

I) clorhidrinarea propenei în fază de gaz cu acid hipocloros, prin care se obţin ca produse secundare propilenglicolul, diizopropilenglicolul, diclorpropanul, urme de propionaldehidă şi propanol;

II) oxidarea propenei cu aer sau compuşi peroxidici, ca, de exemplu: hidroperoxidul de etilbenzen, în care pe lîngă produsul principal se obţine şi stiren, acid peracetic în solvent inert de acid acetic sau hidroperoxid de *terţ*-butil.

În anul 1975, raportul dintre producţia de propenoxid obţinut prin metoda de clorhidrinare şi cea obţinută prin metoda oxidării directe era de 85: 15; în ultimii ani, în principalele state producătoare de propenoxid din lume, proporţia s-a schimbat substanţial în favoarea obţinerii propenoxidului prin oxidare directă.

Cel de-al doilea procedeu de obţinere a propenoxidului — prin oxidare — se realizează în două etape:

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU şi dr. chim. ZOICA CENUŞE, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

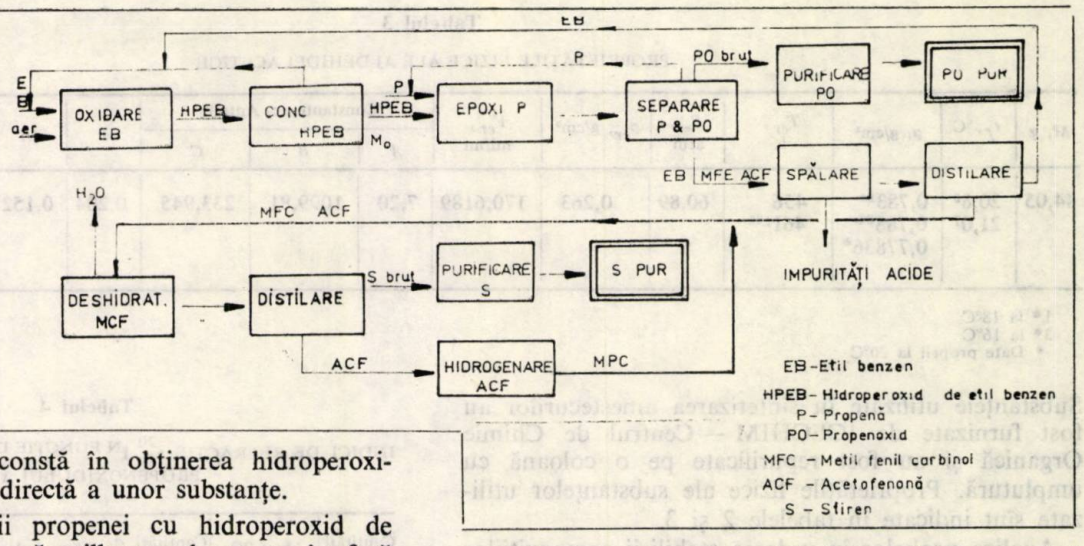


Fig. 1. Schema de principiu a procesului de obținere a propenoxidului și stirenului.

a. Prima etapă constă în obținerea hidroperoxizilor prin oxidarea directă a unor substanțe.

În cazul oxidării propenei cu hidroperoxid de etilbenzen, se oxidează etilbenzenul cu aer în fază lichidă, la temperatură și presiune moderate, conform reacției:

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-CH_3 + \text{hidroperoxid de etilbenzen} \quad (I)$$

$$C_6H_5-CO-CH_3 + \text{acetofenonă} \quad (II)$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + \text{metilfenil carbinol} \quad (III)$$

b. A doua etapă constă în obținrea propenoxidului prin epoxidarea propenei cu hidroperoxizii obținuți anterior.

În cazul utilizării hidroperoxidului de etilbenzen, propenoxidul se obține conform reacției:

$$C_6H_5-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-CH_3 + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_3 \quad (IV)$$

În urma reacției de epoxidare care are loc în fază lichidă, în prezența catalizatorilor de molibden, la temperaturi moderate și presiuni de 30—40 atm, rezultă propenoxid, propenă și o serie de produși secundari, care se recirculă la faza de epoxidare — ca propena — sau se elimină prin distilare, pentru obținerea propenoxidului în condiții de puritate maximă.

În procesul de epoxidare cu hidroperoxid de etilbenzen, ca produși secundari se obțin: etilbenzen, acetofenonă, metilfenilcarbinol, aldehidă propionică, aldehidă acetică.

Etilbenzenul se îndepărtează prin distilare; metilfenilcarbinolul și acetofenona constituie materia primă pentru obținerea stirenului. Procedeul tehnologic este prezentat schematic în figura 1.

Obținerea propenoxidului în condiții de puritate maximă constituie o preocupare permanentă a cercetătorilor și inginerilor. Separarea lui din amestecul multicomponent rezultat în urma epoxidării implică probleme de rectificare. De aceea, autorii și-au propus studierea echilibrului lichid—vapori în binarele alcătuite din propenoxid și aldehidă acetică, propenoxid—aldehidă propionică și propenoxid-acetonă. Ultimele două sisteme au fost intens studiate de B r a t u și D a n c i u [2].

Binarul propenoxid—aldehidă acetică nu a fost investigat nici în condiții izoterme, nici în condiții izobare. De aceea, studiul izobar ($P = 760$ mm Hg) al acestui sistem s-a efectuat într-un aparat de echilibru prevăzut cu recircularea ambelor faze [3], având un sistem de manostatare prevăzut cu manometru înclinat cu Hg, asemănător celui descris de H a l a [4]

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PROPENOXIDULUI

M, g	t_f, °C	ρ, g/cm³	Tcr, K	Pcr, atm	ρ_{cr}, g/cm³	Constante ec. Antoine			V_{cr}, ml/mol	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{760}$, °C/mm Hg,	ω^*	n_D
						A	B	C				
58,08	34,0[5] 34,5* 34,25[6]	0,831[5] 0,829[6]	482	54,15	0,312	7,31091* 7,484[6]	1241,56* 1415[6]	245,763* 273,15[6]	69,89 70,06[6]	0,035	0,32511*	1,3630[5] 1,3662* 1,3632[6]

** Pentru temperaturi cuprinse între —75 și 35°C
* Date proprii
ω^* calculat cu formula: $\omega = -\log\left(\frac{P_i^S}{P_c}\right) T_r = 0{,}7 - 1$; valoare proprie în literatura de specialitate nu există date pentru această mărime

Tabelul 3

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE ALDEHIDEI ACETICE

M, g	t_f, °C	ρ, g/cm³	T_{cr}, K	P_{cr}, atm	ρ_{cr}, g/cm³	V_{cr}, ml/ml	Constante ec. Antoine			ω	ω_H	μ(Debye)	n_D
							A	B	C				
44,05	20,8[5] 21,0[7]	0,783[1]* 0,788[3]* 0,77836*	456 461[105]	60,89	0,263	170,6189	7,20	1099,81	233,945	0,204	0,152	2,70	1,3392[1]* 1,3316[7] 1,3320*

1* la 18°C
3* la 16°C
* Date proprii la 20°C

Substanţele utilizate în sintetizarea amestecurilor au fost furnizate de ICECHIM — Centrul de Chimie Organică şi au fost repurificate pe o coloană cu umplutură. Proprietăţile fizice ale substanţelor utilizate sînt indicate în tabelele 2 şi 3.

Analiza probelor în vederea stabilirii compoziţiilor de echilibru s-a făcut refractometric, utilizînd un refractometru Abbe cu precizia de 10^{-4}. Citirile indicilor de refracţie au fost efectuate la 20°C±0,05. Iluminarea refractometrului s-a făcut cu lampa cu vapori de sodiu.

În vederea aprecierii compoziţiilor de echilibru, a fost necesară trasarea unei curbe de etalonare $n_D^{20} = f(x_{PO})$ la compoziţii realizate, prin sintetizarea unor amestecuri de compoziţii cunoscute efectuate prin cîntărire, indicate în tabelul 4 şi figura 2.

Cu aparatul de echilibru indicat s-au obţinut datele de echilibru lichid—vapori din tabelul 5. Datorită faptului că volatilitatea substanţelor este foarte mare, recoltarea probelor s-a făcut prin îngheţarea acestora cu azot lichid.

În figurile 3 şi 4 sînt indicate curbele de fierbere şi condensare şi curba de echilibru $Y_{PO} = f(x_{PO})$. Din examinarea diagramelor rezultă că sistemul are o comportare ideală în faza lichidă.

Autorii şi-au propus corelarea datelor de echilibru obţinute cu ajutorul unor ecuaţii bazate pe diverse modele ale stării lichide.

Coeficienţii de activitate s-au calculat cu ajutorul ecuaţiei:

Tabelul 4

INDICI DE REFRACŢIE n_D^{20} ÎN FUNCŢIE DE FRACŢIA MOLARĂ A PROPENOXIDULUI X_{PO}.

Cantităţi de PO, cm³	Masa PO, g	Cantităţi de A.A., cm³	Masa A.A., g	Fr. mol PO	Ind. de refracţie, n_D^{20}
0	0	4	2,9902	0	1,3320
0,5	0,6482	3,5	2,6626	0,1558	1,3390
1	0,8748	3	2,3350	0,2212	1,3412
1,5	1,2538	2,5	1,8891	0,3348	1,3458
2	1,6837	2	1,5717	0,4483	1,3500
2,5	2,0558	1,5	1,1660	0,5721	1,3540
3	2,4830	1	0,7724	0,7091	1,3585
3,5	2,8317	0,5	0,3950	0,8446	1,3629
4	3,1804	0	0	1	1,3662

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^s} + \frac{(B_{ii} - V_i^l)(P - P_i^s)}{RT} + \frac{P \delta_{ij} (1 - y_i)^2}{RT} \quad (V)$$

în care:

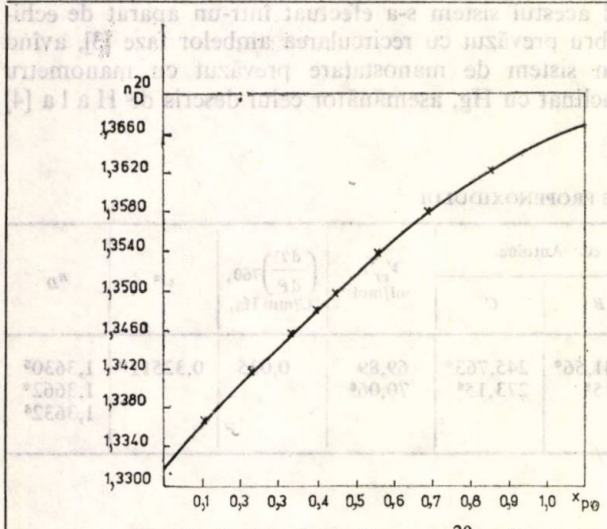


Fig. 2. Curba de etalonare $n_D^{20} = f(x_{PO})$.

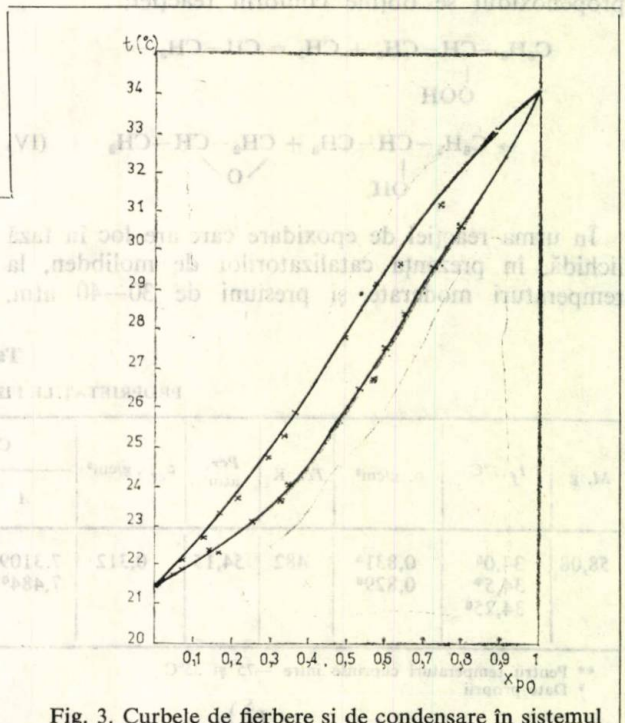


Fig. 3. Curbele de fierbere şi de condensare în sistemul binar propenoxid—aldehidă acetică.

Tabelul 5

DATE DE ECHILIBRU LICHID–VAPORI IZOBARE (P = 760 mm Hg) ÎN SISTEMUL PROPENOXID–ALDEHIDĂ ACETICĂ

t_f, °C	$n^x_{D_{20}}$	x_{PO}	$n^y_{D_{20}}$	y_{PO}
34,1	1,3669	1,0000	0,0000	0,0000
32,3	1,3643	0,8975	1,3684	0,8250
31,2	1,3627	0,8375	1,3600	0,7425
29,6	1,3596	0,7300	1,3567	0,6375
28,4	1,3571	0,6500	1,3532	0,5300
27,3	1,3553	0,5950	1,3519	0,4950
26,72	1,3543	0,4870	1,3493	0,4230
25,8	1,3515	0,4700	1,3472	0,3650
25,4	1,3510	0,4425	1,3460	0,3350
25,2	1,3504	0,4150	1,3450	0,3170
24,7	1,3490	0,3800	0,3447	0,2850
24,3	1,3478	0,3500	1,3440	0,2380
23,8	1,3460	0,2850	1,3421	0,2100
23,1	1,3440	0,2350	1,3410	0,1850
22,55	1,3422	0,2100	1,3400	0,1300
22,09	1,3410	0,1600	1,3380	0,1150
21,9	1,3390	0,1500	1,3378	0,1050
21,82	1,3386	0,1470	1,3368	0,0925
21,70	1,3385	0,1450	1,3355	0,0825
21,60	1,3384	0,1190	1,3354	0,0805
21,50	1,3368	0,1050	1,3354	0,0795

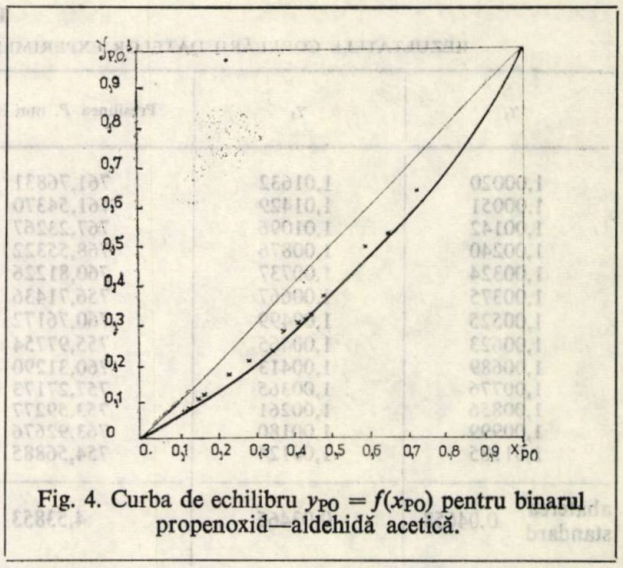


Fig. 4. Curba de echilibru $y_{PO} = f(x_{PO})$ pentru binarul propenoxid—aldehidă acetică.

x_i este fracţia molară în fază lichidă, la echilibru, a componentului i;

y_i — fracţia molară corespunzătoare fazei de vapori, la echilibru;

Tabelul 6

COEFICIENŢI DE ACTIVITATE, VOLATILITATE RELATIVĂ, ENTALPIE LIBERĂ GIBBS ADIMENSIONALĂ ÎN SISTEMUL PROPENOXID–ALDEHIDĂ ACETICĂ

B_{11}	B_{12}	δ_{12}	V_1^1	V_2^1	φ_1	φ_2	γ_1	γ_2	α	Q	G^E/RT
−835,26	−681,75	31,26	68,13	65,80	0,96670	0,97857	0,98116	1,10254	0,52909	−0,05065	−0,0707
−844,35	−688,65	31,78	68,01	65,68	0,96627	0,97813	0,98225	1,06288	0,54994	−0,03426	−0,00509
−857,87	−698,89	32,57	67,83	65,50	0,96563	0,97752	1,02198	0,95227	0,63955	−0,03068	−0,00266
−868,26	−706,76	33,18	67,70	65,36	0,96521	0,97702	0,99467	0,99366	0,59721	−0,00044	−0,00570
−877,98	−714,10	33,75	67,58	65,24	0,96479	0,97662	0,99061	1,01660	0,58198	−0,01125	−0,00106
−883,17	−718,02	34,06	67,52	65,17	0,96458	0,97640	0,96850	1,04228	0,55530	−0,03189	−0,00007
−891,52	−724,32	34,55	67,42	65,04	0,96424	0,97607	1,00153	1,00555	0,59580	−0,00174	0,00358
−895,20	−727,09	34,77	67,38	65,03	0,96410	0,97593	0,96608	1,03421	0,55902	+0,02960	0,00161
−897,04	−728,48	34,88	67,36	65,00	0,96404	0,97585	0,97792	1,01719	0,57547	+0,00316	−0,00038
−901,69	−731,98	35,16	67,30	64,95	0,96383	0,97569	0,99906	1,00994	0,59457	+0,01710	−0,00169
−905,43	−734,80	35,59	67,26	64,91	0,96369	0,97555	1,02007	1,00344	0,60912	0,00714	0,00968
−910,15	−738,36	35,67	67,21	64,85	0,96353	0,97537	0,97585	1,02467	0,57097	+0,02120	0,00729
−916,83	−743,38	36,07	67,13	64,77	0,96324	0,97513	1,06568	0,99810	0,64066	0,02845	0,01710
−922,13	−747,37	36,39	67,08	64,71	0,96303	0,97495	1,15718	0,98185	0,70765	0,07135	0,02112

$K_{ij} = 0{,}0024$

Tabelul 7

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE CU AJUTORUL ECUAŢIEI WILSON

γ_1	γ_2	Presiunea P, mm Hg	X_1	Y_1	G^E/RT
0,99999	0,99952	759,61035	0,88617	0,84132	−0,00005
0,99998	0,99958	758,53467	0,82636	0,75474	−0,00008
0,99996	0,99967	763,27515	0,74357	0,62118	−0,00012
0,99993	0,99974	764,31177	0,65010	0,52498	−0,00014
0,99990	0,99978	758,58545	0,58863	0,47157	−0,00015
0,99988	0,99980	752,54150	0,54677	0,44112	−0,00015
0,99984	0,99985	756,79639	0,48591	0,36601	−0,00016
0,99982	0,99986	752,10643	0,45299	0,35042	−0,00016
0,99981	0,99988	756,55664	0,43274	0,32565	−0,00016
0,99978	0,99989	752,64331	0,41317	0,30158	−0,00015
0,99976	0,99991	753,89673	0,38383	0,27177	−0,00015
0,99973	0,99992	750,43652	0,33894	0,24700	−0,00015
0,99968	0,99995	751,22217	0,30366	0,19935	−0,00013
0,99963	0,99996	752,28027	0,27123	0,16150	−0,00012
abaterea standard 0,04932	0,03928	5,99291	0,01336	0,01254	0,00891

Tabelul 8

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE CU AJUTORUL ECUAȚIEI NRTL PENTRU $\alpha = 0,2$

γ_1	γ_2	Presiunea P, mm Hg	x_1	y_1	G^E/RT
1,00020	1,01632	761,76831	0,88782	0,83911	0,00174
1,00051	1,01429	761,54370	0,82837	0,75484	0,00259
1,00142	1,01096	767,23267	0,74543	0,61888	0,00378
1,00240	1,00876	768,55322	0,66158	0,52827	0,00439
1,00324	1,00737	760,81226	0,58965	0,47051	0,00468
1,00375	1,00667	756,71436	0,54751	0,44039	0,00478
1,00525	1,00499	760,76172	0,50585	0,36607	0,00489
1,00623	1,00465	755,97754	0,45274	0,35065	0,00488
1,00689	1,00413	760,31290	0,43221	0,32612	0,00484
1,00776	1,00365	757,27173	0,38269	0,27273	0,00464
1,00856	1,00261	753,59277	0,33757	0,24813	0,00449
1,00999	1,00180	763,92676	0,30182	0,20074	0,00408
1,01185	1,00124	754,56885	0,26909	0,16298	0,00363
abaterea standard 0,04658	0,03465	4,53853	0,01285	0,01209	0,00775

P — presiunea totală din sistem menținută la 760 mm Hg cu ajutorul sistemului de manostatare;

P_i^s — presiunea pe curba de saturație a componentului i;

B_{ii} — al doilea coeficient virial al componentului i, presupunînd că faza de vapori poate fi descrisă de ecuația virială de stare;

V_i^l — volumul molar al fazei lichide calculată cu ajutorul unei ecuații Rackett modificate;

δ_{ij} — parametru pentru sistem, calculat cu ajutorul regulilor de amestecare indicate de Prausnitz [8].

Valoarea parametrului K_{ij}, utilizat în aprecierea temperaturii critice a amestecului de molecule Tc_{ij}, a fost calculat utilizînd potențialele de ionizare ale substanțelor, și valoarea sa de 0,00249, justifică alegerea în calculele efectuate a lui $K_{c_{ij}} = 0$.

Odată precizate aceste mărimi, s-au apreciat coeficientul de activitate cu ajutorul ecuației (V), utilizînd un program de calcul. Rezultatele obținute sînt indicate în tabelul 6.

Pentru aprecierea consistenței termodinamice a datelor experimentale prin criteriul Redlich-Kister, valoarea lui $\ln \gamma_1/\gamma_2$ în funcție de compoziție s-a reprezentat printr-un polinom de forma:

$$\ln \gamma_1/\gamma_2 = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x^4 \qquad \text{(VI)}$$

ale cărui constante sînt:

$$C_0 = 0,457384,\ C_1 = -2,412840,\ C_2 = 3,533605$$

$$C_5 = -0,674441,\ C_4 = -1,090055.$$

Prin integrarea funcției se constată că abaterea de la criteriul de consistență Redlich-Kister este de 4.10^{-2}, ceea ce duce la concluzia că datele obținute sînt consistente din punct de vedere termodinamic.

Datele experimentale au fost corelate cu trei ecuații: Margules, Wilson. și NRTL.

Parametrii ecuației Margules sînt $A_{12} = 0,0513$ și $A_{21} = -0,0366$ și corelează datele experimentale cu o abatere de 6.10^{-3}, în raport cu entalpia de exces adimensională G^E/RT.

Rezultatele corelării cu ecuația Wilson sînt redate în tabelul 7, iar în tabelul 8 sînt indicate datele obținute în urma corelării cu ajutorul ecuației NRTL, pentru care $\alpha = 0,2$.

Din examinarea tabelelor 7 și 8 și a corelării cu ajutorul ecuației Margules se observă că sistemul propenoxid—aldehidă acetică se corelează cel mai bine cu ecuația Margules cu o abatere de 6.10^{-3} în raport cu G^E/RT, față de corelarea cu ecuația Wilson cu o abatere de 9.10^{-3} sau NRTL, cu o abatere de $7,75.10^{-3}$, în raport cu aceeași mărime.

Bibliografie

1. STOBAUGH, R. B., CALARCO, V. A., MORRIS, Rh. A și STRAND, L. W., Hydrocarbon Processing, 54, 1980, p. 99.
2. DANCIU E., Rev. Chim. (București), 21, nr. 2, 1970, p. 149.
3. GOTHARD, F., MINEA, . și RUSSU R., „Lucrările Institutului PETROCHIM — Ploiești', 1962, p. 113.
4. HALA, E., PIC, I., FRIED, B. și VILIM, O., „Ravnovesie mejdu jidcostiu i parom", Pergamon Press, London, 1962.
5. RASEEV, S. și ISTRATE, S., „Constante fizice ale hidrocarburilor și ale unor compuși organici", Ed. Tehnică, București, 1964.
6. BRATU, E. și DANCIU E., Rev. Chim. (București), 26, nr. 1, 1975, p. 30.
7. KAYE, G. W. C., „Physical and Chemical Constants", Longmans, Green and Co., New York, 1976
8. PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, V. E. și O'CONNELL, I., „Computer Calculations for Multicomponent Vapour-Liquid Equilibria" Prentice Hall, New York, 1980.

Intrat în redacție: 30.IX.1985

GHEORGHE IVAN
MARIA GIURGINCA

Corelarea unor caracteristici fizico-chimice ale unor antioxidanţi fenolici cu capacitatea lor protectoare

C.Z.: 678·048:66.094.382

Distrucţia elastomerilor şi a vulcanizatelor lor are loc în diferite condiţii, atît în timpul depozitării, cît şi în procesele de prelucrare, fie sub influenţa factorilor de mediu, fie ca urmare a unei acţiuni mecanice. Pentru limitarea acestui proces distructiv se folosesc ca antioxidanţi şi unele produse din clasa fenolilor, a căror eficienţă poate fi prevăzută. Lucrarea prezintă caracteristici structurale şi cinetice ale unor antioxidanţi fenolici uzuali, din care se desprind concluzii privind activitatea lor specifică în matrice de poliizopren.

The decay of the elastomers and of the elastomer vulcanizates takes place under various conditions, during storage and during processing, either under the influence of the environment or as a result of a mechanical action. In order to diminish the decaying process, some products from the phenols class are used as antioxidants with forseeable efficiency. The paper presents the structural and kinetic characteristics of other ordinary phenolic antioxidants which lead to conclusions regarding the specific activity in polyisoprene matrix.

Дисструкция эластомеров и их вулканизатов происходит в различных условиях как во время хранения, так и в процессе переработки, под влиянием окружающей среды или вследствие механического воздействия. Для ограничения такого дисструктивного процесса применяют в качестве антиоксидантов и некоторые фенольные производные, эффективность которых можно предвидеть. В работе описываются структурные и кинетические характеристики некоторых обычных фенольных антиоксидантов на основе которых делаются заключения о специфической активности в полиизопреновой матрице.

Distrucţia elastomerilor şi a compoziţiilor lor are loc în diferite condiţii, atît în timpul depozitării, cît şi în procesele de prelucrare, sub influenţa factorilor de mediu, a urmelor de metale cu valenţă variabilă sau ca urmare a unei acţiuni mecanice.

Procesul de distrucţie poate fi limitat prin folosirea unor produse cu acţiune inhibitoare, şi anume antioxidanţi.

Interesul teoretic pe care îl prezintă procesul de inhibare a oxidării elastomerilor şi vulcanizatelor lor este consecinţa firească a interesului tehnic şi economic acordat de prelucrătorul de cauciuc acestui aspect.

Ca antioxidanţi au fost propuse, îndeosebi, produse din clasa fenolilor şi aminelor aromatice secundare, cunoscîndu-se că acestea pot realiza o protecţie preventivă prin dezactivarea peroxizilor formaţi, împiedicînd astfel iniţierea unor noi lanţuri de reacţie.

Capacitatea protectoare a antioxidanţilor poate fi corelată cu unele caracteristici structurale, astfel încît activitatea specifică unui antioxidant să poată fi prevăzută.

În lucrare se prezintă cîţiva antioxidanţi fenolici mono- şi polifuncţionali, corelînd unele caracteristici structurale —natura substituentului şi efectele introduse prin solvatare — cu caracteristici cinetice, ceea ce a dus la concluzii privind activitatea specifică a acestor produse în matricea de elastomer.

Dr. ing. GHEORGHE IVAN şi dr. ing. MARIA GIURGINCA, Institutul de Cercetări, Prelucrare Cauciuc şi Mase Plastice — Bucureşti.

Partea experimentală

Substanţele folosite în acest studiu (tabelul 1) au fost produse tehnice, purificate în laborator. Solvenţii folosiţi au fost de puritate spectrală şi p.a. Soluţiile de bază utilizate pentru studiul spectral au avut concentraţia de 10^{-3} M/l.

Pentru studiul cinetic au fost utilizate filme de elastomer (cauciuc poliizoprenic natural) purificat în prealabil (prin extracţii şi reprecipitări succesive), conţinînd antioxidantul în proporţie de 2 p. masă la 100 p. masă de elastomer.

Filmele au fost supuse distrucţiei termooxidative la temperaturi din domeniul 90—120°C, un timp variabil, caracteristicile cinetice fiind apoi evaluate din înregistrările spectrale în domeniul IR.

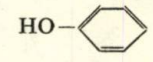
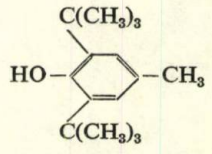
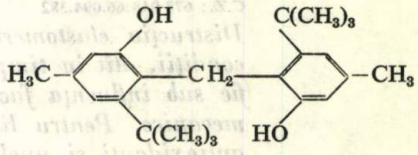
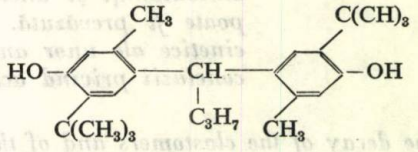
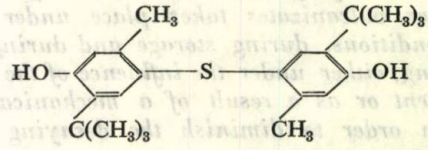
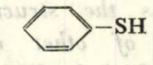
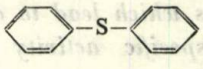
Rezultate şi discuţii

Efecte de substituent

Structural, substanţele studiate (tabelul 1) conţin

Tabelul 1

ANTIOXIDANŢI FENOLICI STUDIAŢI

Simbol	Denumirea chimică	Formula structurală
F_0	fenol	
F_1	2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol	
F_2	2,2′-metilen-bis-(6-*terţ*-butil-4-metilfenol)	
F_3	4,4′-butiliden-bis(6-*terţ*-butil-3-metilfenol)	
F_4	4,4′-tio-bis(6-*terţ*-butil-3-metilfenol)	
F_5	fenol stirenat	amestec de izomeri mono-, di- şi trisubstituiţi ai fenolului
F_6	tiofenol	
F_7	difenilsulfură	

două grupe distincte:

— cromoforul, care provoacă o absorbţie atribuită tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$;

— auxocromul, constituit din grupele —OH, respectiv puntea sulfidică, care au electroni neparticipanţi capabili să interacţioneze cu electronii π ai inelului benzenic, provocînd astfel modificări ale caracteristicilor de absorbţie ale cromoforului; acestei interacţiuni i se atribuie tranziţia $n \rightarrow \pi^*$.

În tabelul 2 sînt prezentate principalele caracteristici spectrale ale antioxidanţilor fenolici studiaţi. Ca etaloane pentru determinarea unor efecte introduse de substituenţi asupra cromoforului s-au utilizat produsele fenol (F_0) şi tiofenol (F_6).

Din datele obţinute se observă că substituirea atomilor de hidrogen din poziţiile 2, 4, 6 ale inelului benzenic cu grupe alchil mai mult sau mai puţin voluminoase (proba F_1) conduce la modificarea intensităţii benzii de la 222 nm (de tip $\pi \rightarrow \pi^*$) şi la deplasarea batocromă a benzii de tip $n \rightarrow \pi^*$, însoţită şi de un important efect hipercromic. Aceste modificări se datoresc, în special, efectului inductiv al grupelor alchilice, care afectează interacţiunea inelului aromatic cu electronii neparticipanţi ai oxigenului [1].

Produsul F_2, conţinînd două unităţi fenolice unite printr-o punte metilenică, poate fi privit ca provenind din dublarea cromoforului, ceea ce duce la modificări ale benzilor de absorbţie faţă de produsul anterior — F_1.

Astfel, banda aparţinînd tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$, deşi absoarbe la aceeaşi lungime de undă, îşi măreşte considerabil intensitatea absorbţiei, ceea ce poate fi pus pe seama interacţiunii celor doi cromofori prin intermediul punţii [2]. Pe banda de tip $n \rightarrow \pi^*$ se remarcă o slabă deplasare batocromă faţă de produsul monofuncţional (F_1), însoţită de un efect hipercrom accentuat; aspectele semnalate pentru tranziţia de tip $n \rightarrow \pi^*$ constituie rezultanta efectului inductiv al grupelor alchilice cuplate cu efectul de împiedicare sterică, care pare important avîndu-se în vedere deplasarea batocromă minoră.

Modificarea punţii — prin înlocuirea punţii metilenice cu o punte l-butilidenică şi deplasarea grupelor —OH în poziţia para faţă de punte (produsul F_3) — conduce la transformări ale ambelor tranziţii; astfel, deplasarea batocromă importantă semnalată pe banda de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ este o dovadă a extinderii conjugării pe ambele inele benzenice cuprinzînd şi puntea, iar scăderea intensităţii indică impiedicarea sterică.

Tabelul 2

CARACTERISTICI SPECTRALE ALE FENOLILOR STUDIAȚI ÎN DOMENIUL ULTRAVIOLET-VIZIBIL

Simbol	Benzi de absorbție	
	$\lambda\pi \rightarrow \pi^*/\varepsilon$, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\lambda n \rightarrow \pi^*/\varepsilon$, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
F_0	222 / 7335	274 / 2353
F_1	222 / 10880	280 / 3053
F_2	222 / 19362	282 / 4429
F_3	238 / 15714	282; 290 / 6429
F_4	250 / 17778	286 / 7778
F_5	217 / 21250	282 / 1250
F_6	236 / 8000	271 / 630
F_7	250 / 12300	275 / 5630

Tranziția $n \rightarrow \pi^*$ este pusă în evidență prin două benzi de intensitate egală, la 282 și 289 nm, indicînd simetria structurală a celor doi substituenți aromatici ai punții.

Înlocuirea punții metilenice cu un heteroatom (sulful din compusul F_4) duce la o importantă deplasare batocromă a benzii $\pi \rightarrow \pi^*$ față de produsele avînd punte alifatică (F_2 și F_3).

Tranziția de tip $n \rightarrow \pi^*$ prezintă o singură bandă de absorbție la o valoare medie, aflată între cele două benzi ale produsului anterior discutat (F_3); ea beneficiază de un important efect hipercrom față de același tip de tranziție a celorlalți antioxidanți polifenolici, ceea ce ar duce la presupunerea participării electronilor punții la această tranziție.

Dacă se consideră antioxidantul F_4 ca un derivat de tiofenol (F_6), respectiv ca difenilsulfură (F_7), atunci se constată următoarele: la trecerea de la tiofenol la difenilsulfură pe banda $\pi \rightarrow \pi^*$ se pun în evidență o importantă deplasare batocromă și un efect hipercrom major, în timp ce pe banda de tip $n \rightarrow \pi^*$ efectul batocrom este neînsemnat, iar cel hipercrom este remarcabil.

Rezultă că, la dublarea cromoforului (cum este cazul produsului F_7), efectul predominant îl constituie creșterea intensității benzii de la lungimea de undă mai mare. Acest aspect este pus pe seama faptului că perechea de electroni neparticipanți de la atomul de sulf permite transmiterea prin punte a efectelor între cele două nuclee aromatice [2].

Substituirea difenilsulfurii cu grupe —OH în pozițiile 4,4′ și cu grupe alchilice relativ voluminoase (produsul F_4) conduce la o importantă deplasare batocromă pe banda de tip $n \rightarrow \pi^*$, însoțită de un efect hipercrom relativ mare, ceea ce indică însumarea efectelor de conjugare și inductive cu participarea punții ca donor de electroni.

În cazul produsului F_5, deplasările contrare observate pentru tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ (hipsocromă slabă, $\Delta\lambda = -5$ nm) și $n \rightarrow \pi^*$ (batocromă slabă, $\Delta\lambda = +2$ nm) constituie o dovadă a existenței unor interacțiuni diferite: intensificarea conjugării în nucleul conținînd gruparea —OH, ceea ce duce și la un apreciabil efect hipercrom pe banda de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, însoțit de un puternic efect hipercrom pe banda de tip $n \rightarrow \pi^*$, care indica o slabă interacțiune a inelului aromatic cu electronii neparticipanți ai grupării —OH. Este de fapt efectul dat de două grupări diferite: una donoare și alta acceptoare de electroni, astfel că F_5 poate fi privit ca un complex donor—acceptor cu transfer intramolecular de sarcină.

Efecte de solvent

Influența unor solvenți asupra tranzițiilor electronice ale fenolilor s-a studiat înregistrîndu-se spectrele în ultraviolet (tabelul 3). S-au ales solvenți cu constante dielectrice diferite, de polarități diferite și cu o capacitate diferită de a forma legături de hidrogen.

În solvenții utilizați pe benzile aparținînd tranziției $n \rightarrow \pi^*$, s-a pus în evidență un efect slab de solvatocromie negativă, din care se deduce că moleculele antioxidanților au un moment de dipol mai mare în starea fundamentală, decît în cea excitată; rezultă că solvenții polari sînt cei ce stabilizează mai puternic starea fundamentală mărind energia tranziției. Pentru banda aparținînd tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$, dimpotrivă, s-a pus în evidență un efect slab de solvatocromie negativă; rezultă că starea excitată, este mai polară decît cea fundamentală, fiind mai puternic stabilizată în solvenți polari.

Cele două efecte de solvatare contrare sînt încă o indicație că cele două benzi discutate aparțin unor tranziții electronice diferite [3].

Singurul antioxidant la care nu s-au pus în evidență modificări spectrale la solvatare este fenolul stirenat (F_5); aceasta dovedește că molecula sa beneficiază de aceeași stabilitate atît în starea fundamentală, cît și în cea excitată, indiferent de polaritatea solventului.

Tabelul 3

EFECTUL SOLVENTULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR SPECTRALE ALE UNOR ANTIOXIDANȚI FENOLICI

Simbol	Solvenți			
	C_2H_5OH	CCl_4	C_7H_{16}	dioxan
F_0	222 274	— 276; 282	213 267; 270; 276	— 274; 28
F_1	222 280	— 282	220 278; 285	— 285
F_2	222 282	— 287	220 280; 286	— 286
F_3	238 284	— 282; 289	233 278; 286	— 282; 286
F_4	250 286	250 286	247 288	— 286
F_5	217 282	— 282	217 282	— 282

Un alt efect al interacţiunilor care iau naştere la solvatare, este acela al apariţiei structurii fine observate în solvenţi nepolari. Diferenţele dintre maximele aparţinînd structurii fine corespund tranziţiei din infraroşu de la 1 010 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de valenţă C—C din schelet, care în cazul probelor F_2 şi F_3 este de forma

$$C_{Ar}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-C_{Ar}$$

Pentru probele F_0 şi F_1, diferenţele dintre maximele structurii fine corespund tranziţiei din infraroşu de la 810 şi, respectiv, 880 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de deformare de tip γ CH a unui atom de hidrogen izolat [4].

La folosirea etanolului apare un slab efect hidroxilic al solventului, care duce la mici deplasări hipsocrome, care au fost atribuite parţial şi legăturii de hidrogen stabilită între solvat şi solvent. La formarea acestei legături, participă atomul de oxigen al fenolului ca donor de electroni, iar modificarea interacţiunii electronilor neparticipanţi de la oxigen cu electronii nucleului aromatic se reflectă în deplasarea hipsocromă observată.

Formarea legăturii de hidrogen stabilizează starea fundamentală cu valoarea corespunzătoare acestei legături, iar excitaţia va necesita o energie suplimentară pentru ruperea legăturii formate.

Trecerea de la heptan la etanol corespunde unei energii suplimentare variind între 1,5 kcal/mol, pentru antioxidantul F_2, şi 2,9 kcal/mol, pentru antioxidantul F_3. Antioxidanţii F_1 şi F_4 prezintă o valoare intermediară (2 kcal/mol), iar antioxidantul F_5 nu formează la solvatare legături de hidrogen. Valorile obţinute concordă ca ordin de mărime cu cele calculate şi de alţi autori [1, 5, 6].

Dioxanul realizează solvatarea prin legături de hidrogen în care grupa OH participă cu atomul de hidrogen, tranziţia avînd loc la lungimi de undă uşor crescute faţă de cea din solventul nepolar.

O corelare cantitativă a sensibilităţii fenolilor studiaţi la variaţia polarităţii solventului se obţine

Tabelul 4

VALORILE $\bar{R}$ CALCULATE CU ECUAŢIA BROWNSTEIN

Simbol	$\bar{R}_n \rightarrow \pi^*$
F_1	0,031
F_2	0,071
F_3	0,042
F_4	0,021
F_5	0,00

prin aplicarea ecuaţiei lui Brownstein [7]:

$$\bar{R} = \frac{\bar{\nu}_{max\ solv} - \bar{\nu}_{max\ EtOH}}{S \cdot \bar{\nu}_{max\ EtOH}}$$

în care s-a ales în mod arbitrar etanolul ca solvent-standard. Valorile medii ale parametrilor R, caracteristice pentru fenolii studiaţi, sînt prezentate în tabelul 4. Se remarcă din tabel că majoritatea derivaţiilor fenolici studiaţi prezintă o slabă tendinţă de solvatare (F_1, F_3 şi F_4); un efect ceva mai pronunţat de solvatare îl prezintă produsul F_2 şi aceasta datorită, probabil, unei conjuncturi sterice favorabile.

Datele cantitative sînt în concordanţă cu cele calitative discutate.

Relaţia propusă de Brownstein [7] este, în esenţă, o relaţie de energie liberă, similară celei propuse de Hammett pentru benzen substituit. Rezultă că valorile $\bar{R}$ calculate din date spectrale reflectă reactivitatea acestor compuşi şi, ca atare, se poate presupune că, în anumite condiţii de lucru, antioxidantul F_2 va prezenta o reactivitate mai mare faţă de ceilalţi antioxidanţi.

Caracteristici cinetice

Pentru stabilirea influenţei antioxidanţilor fenolici asupra cineticii de oxidare a elastomerilor s-a utilizat metoda de măsurare a cantităţii de oxigen absorbit la temperatură şi volum constant (metoda Warburg). Ca elastomer-matrice s-a utilizat cauciucul natural purificat.

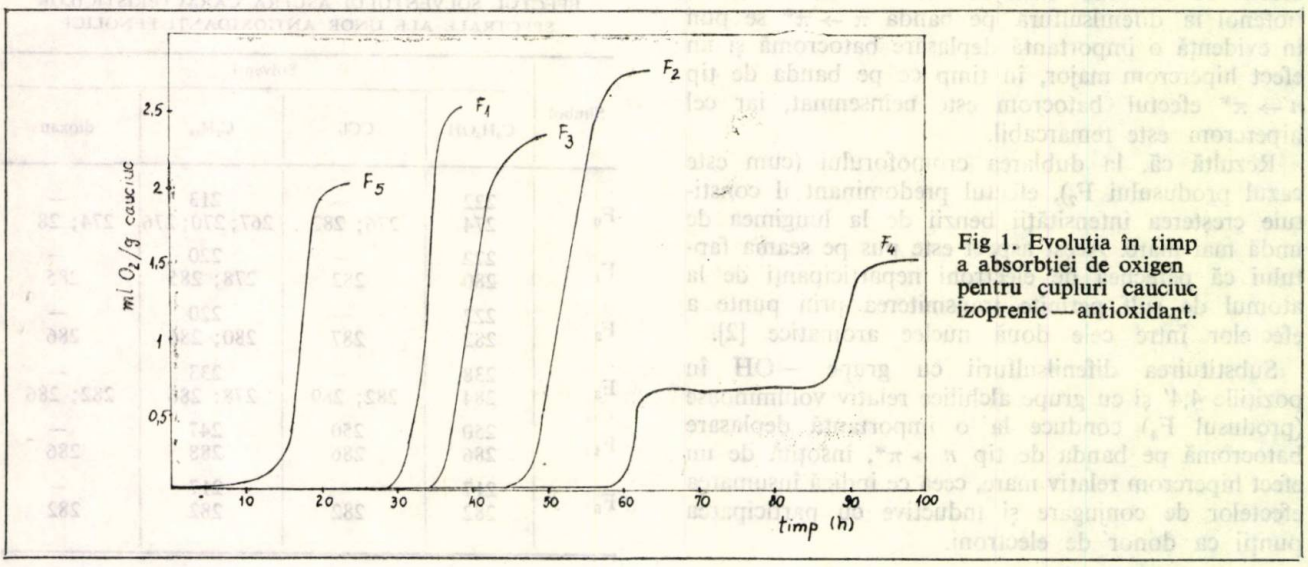


Fig 1. Evoluţia în timp a absorbţiei de oxigen pentru cupluri cauciuc izoprenic—antioxidant.

Tabelul 5

DATE CINETICE OBȚINUTE LA OXIDAREA CUPLULUI CAUCIUC ANTIOXIDANT PRIN ABSORBȚIE DE OXIGEN (METODA WARBURG)

Cuplul	Perioadă inducție τ_i, min, la 100°C	Energie activare E_a, kcal·mol^{-1}	Activitate relativă (*Ar*)		Stabilitate relativă (*Sr*)	
			100°C	120°C	100°C	120°C
NR	5	29,8	—	—	—	—
NR + F_1	1800	19,0	1,0	1,0	0,03	0,013
NR + F_2	2800	10,8	1,56	1,60	0,02	0,016
NR + F_3	2200	11,4	1,22	1,42	0,04	0,011
NR + F_4	3650	13,8	2,03	2,30	0,01	0,020
NR + F_5	720	16,2	0,90	0,98	0,07	0,025

Filmele de elastomer neprotejate și protejate cu antioxidant au fost obținute direct în diverticol din soluție în tetraclorură de carbon, după îndepărtarea solventului.

În tabelul 5 și în figura 1 se prezintă curbele de absorbție a oxigenului în timp pentru antioxidanții studiați, precum și unele dintre caracteristicile cinetice. Se remarcă dependența acestora de tipul antioxidantului (mono- sau polifenolic), poziția și natura punții dintre ciclurile fenolice. Antioxidantul F_4 prezintă o curbă cinetică deosebită de a celorlalți antioxidanți; după o perioadă de inducție relativ mare, viteza de oxidare crește ușor și apoi rămîne un timp constantă, după care în curbă apare o nouă perioadă de inducție, urmată de una cu viteză constantă. Acest aspect al curbei poate fi pus pe seama sinergismului intramolecular pe care îl prezintă antioxidantul F_4 avînd activitate bifuncțională.

Antioxidanții cu două grupe fenolice prezintă o perioadă de inducție mai mare decît cei cu o singură grupare fenolică, ceea ce se reflectă și în activitatea lor relativă.

Activitatea relativă s-a determinat cu relația [8, 9]:

$$Ar = \frac{\tau_x - \tau_0}{\tau_s - \tau_0}$$

unde:

τ_x este perioada de inducție a cuplului cauciuc-antioxidant;

τ_s — perioada de inducție a cuplului cauciuc-antioxidant standard;

τ_0 — perioada de inducție la oxidarea cauciucului neprotejat.

Ca antioxidant standard s-a ales 2,6-di-*terț*-butil-4-metil-fenolul (F_1).

De asemenea, s-a pus în evidență faptul că la o temperatură mai ridicată toți antioxidanții prezintă o activitate relativă ușor crescută, față de activitatea găsită pentru temperatura de 100°C.

Cunoscînd că, după această perioadă, unii antioxidanți își pot continua activitatea prin participarea la reacțiile ulterioare ale produșilor lor de reacție, s-a calculat stabilitatea relativă (*Sr*) — din caracteristici ale perioadei de propagare [8]:

$$Sr = \frac{S_{\text{cauciuc protejat}}}{S_{\text{cauciuc neprotejat}}}$$

unde:

S este viteza de oxidare după completarea perioadei de inducție.

Din datele tabelului 5 rezultă că numai la temperatura de 100°C antioxidanții se diferențiază după acest parametru, cel mai eficient fiind produsul cu punte sulfidică; la temperatura de 120°C, antioxidanții F_1, F_2 și F_3 prezintă valori comparabile pentru stabilitatea relativă și prin comparație cu antioxidanții F_4 și F_5 îi putem considera mai eficienți.

Caracteristicile cinetice ale acelorași antioxidanți au fost determinate și pe baza examinării spectrelor în IR. În acest scop, la diferiți timpi, s-au urmărit, pe același film de cauciuc protejat, formarea și evoluția grupelor carbonil/carboxil semnalate prin apariția benzii de la 1 720 cm^{-1}. În tabelul 6 se prezintă ca principale date perioada de inducție, respectiv timpul pînă la formarea grupelor $>C=O$, energia de activare dedusă din mărimea benzii aparținînd acestor grupe și indicele de activitate, definit ca raport al absorbanței benzilor de la 1 720 cm^{-1}, formate la un anumit timp în polimerul protejat și în cel neprotejat.

Tabelul 6

DATE CINETICE OBȚINUTE LA OXIDAREA CUPLULUI CAUCIUC-ANTIOXIDANT DIN DATE SPECTRALE ÎN INFRAROȘU

Cuplul	Perioada de inducție, τ_i (h la 100°C)	Energie activare, E_a, kcal·mol^{-1}	Indice activitate, I_D
NR	15	24,0	1,00
NR+F_1	32	18,4	0,60
NR+F_2	120	12,9	0,38
NR+F_3	80	14,2	0,40
NR+F_4	80	15,5	0,50
NR+F_5	35	19,0	0,68

Mărimea acestui raport se poate corela cu eficiența antioxidantului; din tabelul 6 reiese că cei mai eficienți sînt antioxidanții F_2 și F_3, antioxidanți polifenolici cu punte alchilică.

Comparînd indicele de activitate cu energia de activare a procesului, se remarcă corelarea directă între aceste date.

Datele privind evoluția benzii de la 1 720 cm^{-1}, pentru matricea de cauciuc izoprenic, arată că antioxidanții studiați pot fi ordonați după descreșterea eficienței protectoare astfel:

$$F_2 = F_3 > F_4 > F_1 > F_5$$

După activitatea relativă, datele privind mărimea absorbției de oxigen, indică faptul că antioxidanții pot fi ordonați astfel:

$$F_4 > F_2 > F_3 > F_5 = F_1$$

În sfîrşit, după stabilitatea relativă, antioxidanţii sînt în ordinea :

$$F_4 > F_2 > F_1 > F_3 < F_5$$

Aparenta neconcordanţă dintre datele spectrale privind acumularea de grupe oxigenate şi cele privind absorbţia de oxigen (metoda Warburg) provine din faptul că ultimele se raportează la activitatea unui antioxidant-standard, şi anume F_1.

Caracteristicile cinetice prezentate diferenţiază cei cinci antioxidanţi, stabilind implicit dependenţa eficienţei lor de structură [10], respectiv de substituirea inelului/inelelor aromatice, precum şi de natura legăturii dintre inelele aromatice şi poziţia acesteia faţă de unităţile fenolice, respectiv 2,2′ sau 4,4′.

În legătură cu acest aspect, s-au pus în evidenţă următoarele situaţii:

— activitatea antioxidantului F_2 este uşor crescută faţă de a antioxidantului F_3 cu punte alchilică ramificată; rezultă că ramificarea în punte conduce la uşoara diminuare a activităţii;

— antioxidantul F_4 avînd punte sulfidică prezintă, faţă de antioxidanţii cu punte alchilică (F_2 şi F_3), activitate relativă (*Ar*) şi stabilitate relativă (*Sr*) crescute, dovedind superioritatea eficienţei lui prin comparaţie cu acelaşi standard.

Eficienţa practică a unui antioxidant poate fi apreciată, însă, numai după utilizarea lui în recepturi complexe de elastomeri, deoarece în această situaţie se ivesc interacţiuni complexe antioxidant-negru de fum, antioxidant cu grupa de vulcanizare, antioxidant — alte ingrediente, la care se adaugă solubilitatea în elastomeri, volatilitatea şi difuziunea diferită, ceea ce, evident, conduce la modificări ale capacităţii de protecţie.

Concluzii

Din date spectrale şi cinetice s-a apreciat eficienţa unor antioxidanţi de largă utilizare în industria prelucrătoare de cauciuc.

Ca elastomer-matrice s-a utilizat cauciucul izoprenic (natural). Modificările benzilor de absorbţie corespunzătoare tranziţiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$ şi comportarea lor la solvatare oferă primele informaţii privind activitatea antioxidantă a produselor respective.

Datele cinetice au permis ordonarea eficienţei practice a acestor antioxidanţi în matrice de poliizopren după evoluţia grupelor oxigenate în spectrul în IR, după activitatea relativă şi după stabilitatea relativă din date privind absorbţia de oxigen, la temperatură şi volum constante.

Bibliografie

1. JAFFÉ, H. H. şi OREHIN, M. ,,Theory and Application of UV Spectroscopy'' Wiley, New York, 1962, p. 479
2. SVERDLOVA, O. V. ,,Elektronnie spektri v Organiceskoi himii'', Himiia, Leningrad, 1973, p. 131.
3. RĂILEANU, M. ,,Rolul solvenţilor în reacţiile compuşilor organici'', Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1976, p. 112
4. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. ,,Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică''. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p. 266
5. BREALEY, S. A. J. Am. Chem. Soc, 77, nr. 17, 1955, p. 4 462.
6. RĂDULESCU, N. Rev. Chim. (Bucureşti) **21**, nr. 3, 1970, p. 269
7. BROWNSTEIN, S. Can. J. Chem. **38**, nr. 9, 1960, p. 1 590.
8. JIRAKOVA, L. şi POSPISIL, J. Eur. Polym. J., **9**, nr. 1, 1973, p. 71
9. JIRAKOVA, L. şi POSPISIL, J. Coll. Czech., Chem. Commun, **40**, nr. 9, 1975, p. 2 800
10. JIRAKOVA, L. şi POSPISIL, J., Eur. Polym. J., **8**, nr. 1, 1972, p. 75

Intrat în redacţie: 25.IX.1985

recenzii

G. WOLF şi W. SCHNEIDER: Chemische Thermodinamic. Arbeitsbuch 4. **Termodinamică chimică. Carte de lucru 4.** VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, 268 pag.

Cărţile apărute în seria Lehrwerk Chemie, manuale şi cărţi de lucru au fost concepute ca o introducere fundamentală în studiul chimiei. Cel de al patrulea volum al acestei serii LW-4 are ca obiect de studiu termodinamica chimică. Arbeitsbuch-4, carte de lucru-4 este destinată să folosească şi să aprofundeze cunoştinţele puse la dispoziţie de manualul „Termodinamică chimică''. Materialul teoretic cuprins în manual este prezentat în cartea de lucru într-o formă nouă, accesibilă studiului individual, seminariilor şi aplicaţiilor practice. Pentru aceasta, sistemul de formule utilizat în manual pentru discutarea comportării macroscopice a materiei este, după o scurtă recapitulare, exemplificat şi aprofundat prin probleme, exerciţii, experienţe şi probleme practice. Păstrîndu-se o concepţie unitară asupra metodologiei de studiu, se folosesc în cartea de lucru organizarea materialului, succesiunea raţionamentelor şi chiar simbolurile din manual, care nu mai sînt repetate în cartea de lucru. Pentru realizarea unui studiu complet, se impune, de aceea, utilizarea concomitentă a celor două cărţi, întrucît întrebările şi problemele din text, cît şi problemele de control de la sfîrşitul capitolelor principale au scopul de a înlesni însuşirea cunoştinţelor teoretice. În plus, este recomandată şi apelarea la prima carte a seriei AB-O pentru completarea datelor privind problemele experimentale.

Însuşirea cunoştinţelor se realizează în scopul utilizării lor ulterioare într-o formă practică, utilizarea practică fiind la rîndul său un mod de aprofundare şi lărgire a cunoştinţelor. Deoarece este cunoscută utilizarea practică a termodinamicii chimice în calcularea proprietăţilor macroscopice ale sistemelor materiale, metodele de calcul şi problemele de calcul constituie o parte componentă importantă a cărţii de lucru. Tabelele de date termodinamice conţinute în anexă dau posibilitatea extrapolării calculelor. Unităţile de măsură ale mărimilor sînt date în sistemul SI. Creşterea extrem de rapidă a informaţiei chimice face imposibilă confruntarea celor care studiază cu abundenţa nemărginită a datelor, fenomenelor şi proceselor chimice fără însuşirea unor concepţii noi de conţinut şi a unor noi metode de studiu. Acesta este şi obiectivul întregii serii, în general, şi a acestei cărţi de lucru, în special.

IULIA CONTINEANU

RAUL MIHAIL
GRIGORE POP
GHEORGHE MARIA
LIVIU BÎRZAN

Analiza cinetică pentru sinteza Fischer-Tropsch

C.Z.: 66.092.57:681.5.015

În scopul obținerii unui model cinetic complet și unitar pentru sinteza Fischer-Tropsch, sînt reunite ecuațiile cinetice date de Bub și Baerns [1] cu ecuații cinetice proprii pentru CO, H_2, H_2O propuse pe baza datelor de simulare a reactorului experimental Bub și Baerns. Noul model obținut prezice performanțe ale reactorului apropiate de simulările Bub și Baerns [1], și mai apropiate de datele experimentale considerate [1].

In order to obtain a comprehensive kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis, a previously published model of Bub and Baerns, [1] is completed with new rate equations for CO, H_2 and H_2O suggested on the basis of simulation data of the experimental Bub and Baerns reactor. The peformances predicted by the developed mathematical model fairly agree with the considered experimental data [1].

С целью получить полную, единую кинетическую модель для синтеза Фишер-Тропш объединяются предложенные Бабом и Бернсом кинетические уравнения с собственными кинетическими уравнениями для CO, H_2, H_2O, выведенные на основе данных посимулированию экспериментального реактора Баб и Бернс. Полученная новая модель предсказывает показатели для реактора, близкие к симулированиям Баба и Бернса и еще ближе к обсуждаемым экспериментальным данным.

Sinteza Fischer-Tropsch continuă să atragă atenția prin posibilitatea obținerii petrolului sintetic din cărbune și, deci, rezolvarea momentană și de perspectivă a deficitului de combustibil lichid.

Sinteza constă în transformarea amestecului de $CO + H_2$ obținut din cărbune, aer și apă în hidrocarburi cu un număr variabil de atomi de carbon în moleculă, precum și în mici cantități de produși oxigenați. În acest scop, se pot utiliza două tipuri importante de catalizatori: metale din grupa a VIII-a „b" sau catalizatori de tip oxidic (ThO_2, ZnO/Al_2O_3). Primele prezintă o activitate catalitică net superioară, dar sînt foarte sensibile la otrăvuri cu sulf, în timp ce catalizatorii oxidici sînt rezistenți la sulf, dar necesită condiții deosebite de temperatură și presiune pentru proces.

O diagramă cu temperaturile și presiunile optime pentru fiecare catalizator apt de a fi folosit la scară industrială este dată de Pichler [3] în figura 1. Se poate preciza că pentru catalizatorii de Ni presiunea optimă este de 1 bar, iar temperatura de 170—190°C, pentru catalizatorii pe bază de Co, presiunea este de 1—20 bari, respectiv temperatura de 170—190°C, pentru cei pe bază de Ru, presiunea este de 100—1000 bari, temperatura de 110—150°C, iar pentru cei cu Fe, presiunea este de 10—30 bari și temperatura de 220—230°C.

Dintre catalizatorii numiți, se va studia mai amănunțit cel pe bază de fier, mai ieftin și mai larg utilizat, catalizator studiat și de Bub și Baerns [1, 2].

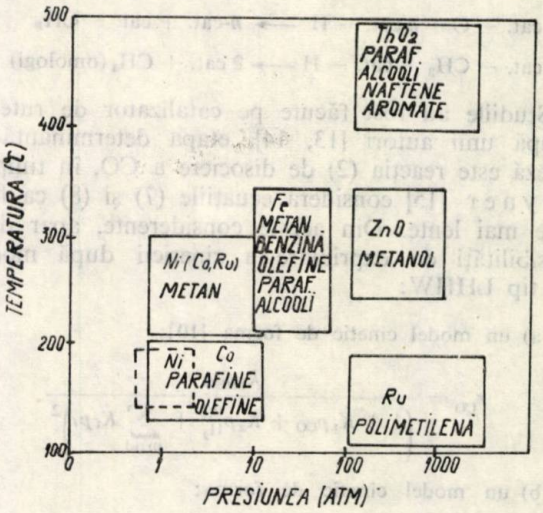


Fig. 1. Domeniul de activitate a catalizatorilor uzuali pentru sinteza Fischer-Tropsch.

Dr. ing. GRIGORE POP și ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.
Ing. LIVIU BÎRZAN, Întreprinderea „Viscofil" — București.

1. Mecanism de reacție și cinetica procesului

Încă de la descoperirea reacției, s-au propus diverse mecanisme care să explice transformarea gazului de sinteză în hidrocarburi.

Primul mecanism propus de Fischer-Tropsch [4] explică formarea hidrocarburilor prin intermediul carburilor metalelor din catalizator. Această ipoteză a fost complet părăsită după descoperirea proprietăților catalitice ale metalelor din grupa a VIII-a „b", deoarece unele dintre acestea nu formează carburi în condițiile de lucru.

Unul dintre cele mai noi mecanisme formulate este cel al lui Pichler [5], care explică formarea catenei prin inserții ale CO la legătura metal—alchil, urmată de hidrogenarea restului acil cu hidrogen chemosorbit. Prin acest mecanism se explică astfel rolul catalitic al metalelor din grupa a VIII-a „b", deoarece aceste metale pot chemosorbi atît CO, cît și H_2.

În lucrări recente se abordează mecanismul adsorbției CO. Astfel, în unele studii [11, 12], se consideră legătura Me—CO cu caracter π, astfel încît în complecșii metalcarbonilici apare o polarizație negativă la grupa CO, iar H_2 chemosorbit prin disociere homolitică posedă o mobilitate accentuată, fiind polarizat negativ. Căldura de adsorbție pentru CO pe un catalizator de Fe variază cu gradul de acoperire și crește prin alcalinizarea lui, ceea ce duce la egalarea vitezelor de adsorbție ale CO și H_2 și, deci, la un raport cat.-H/cat.—CO = 1/1. În alte studii [13, 14] se consideră că atît CO, cît și H_2 sînt adsorbiți disociativ la suprafața catalizatorului după un mecanism de tipul:

$$\text{cat.} + \text{CO} \longrightarrow \text{cat.} - \text{CO} \quad (1)$$

$$\text{cat.} - \text{CO} + \text{cat.} \longrightarrow \text{cat.} - \text{C} + \text{cat.} - \text{O} \quad (2)$$

$$2\,\text{cat.} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\,\text{cat.} - \text{H} \quad (3)$$

$$\text{cat.} - \text{O} + 2\,\text{cat.} - \text{H} \longrightarrow \text{cat.} + \text{cat.} - \text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

$$\text{cat.} - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{cat.} + \text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

$$\text{cat.} - \text{CO} + \text{cat.} - \text{O} \longrightarrow 2\,\text{cat.} + \text{CO}_2 \quad (6)$$

$$\text{cat.} - \text{C} + n\,\text{cat.} - \text{H} \longrightarrow n\text{-cat.} + \text{cat.} - \text{CH}_n \quad (7)$$

$$\text{cat.} - \text{CH}_3 + \text{cat.} - \text{H} \longrightarrow 2\,\text{cat.} + \text{CH}_4\,\text{(omologi)} \quad (8)$$

Studiile au fost făcute pe catalizator de ruteniu. După unii autori [13, 14], etapa determinantă de viteză este reacția (2) de disociere a CO, în timp ce Joyner [15] consideră ecuațiile (7) și (8) ca fiind cele mai lente. Din aceste considerente, apar două posibilități de exprimare a cineticii după modele de tip LHHW:

a) un model cinetic de forma [10]:

$$r_{CO} = \frac{k_1 p_{CO}}{\left(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{H_2}^{0,5} + \sum_{prod} K_i p_i\right)^2}$$

b) un model cinetic de forma:

$$r_{CO} = \frac{k_1 p_{CO} p_{H_2}}{\left(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{H_2}^{0,5} + \sum_{prod} K_i p_i\right)^2}$$

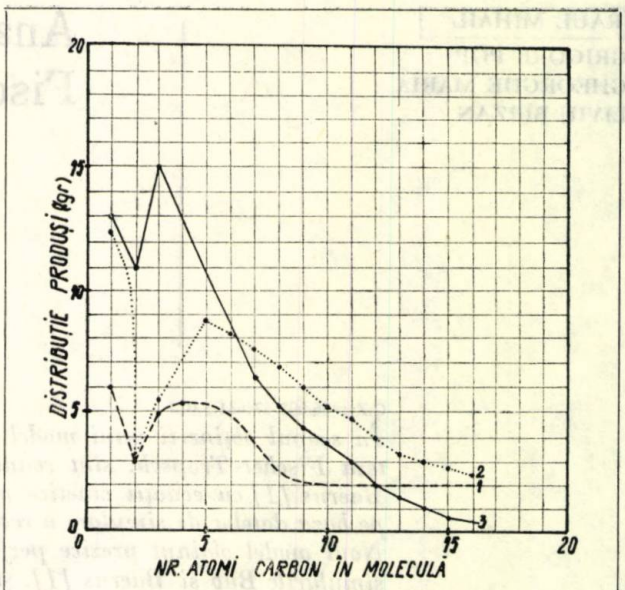


Fig. 2. Compoziția produșilor de reacție în funcție de numărul de atomi de carbon din molecule și de tipul de catalizator folosit:
1 — Fe (strat fix); *2* — Co (presiune normală); *3* — Fe (strat fluidizat).

Deoarece aceste relații conțin un număr mare de parametri, se recurge, de regulă, la ipoteze simplificatoare. Astfel, lucrînd la conversii mici ale CO și H_2, termenul $\sum_{prod} K_i p_i$ se poate neglija, obținîndu-se:

$$r_{CO} = \frac{k_1 p_{CO}}{\left(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{H_2}^{0,5}\right)^2}$$

respectiv:

$$r_{CO} = \frac{k_1 p_{CO} p_{H_2}}{\left(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{H_2}^{0,5}\right)^2}$$

De asemenea, experimental s-a pus în evidență faptul că termenul $K_2 p_{H_2}^{0,5}$ poate fi neglijat în primă aproximație.

În literatură [10] sînt propuse și modele cinetice care țin seamă de efectul termic, ΔH, al chemosorbției:

$$r_{CO} = \frac{k_0 \exp(-E/RT)\, p_{CO} p_{H_2}}{(1 + K_0 \exp(\Delta H/RT)\, p_{CO})^2}$$

O cinetică simplificată de tipul:

$$r_{CO} = k_0 \exp(-E/RT)\, p_{H_2}^m p_{CO}^n$$

cu parametrii k_0, E, m, n este, totuși, curent folosită de unii autori. Astfel, Vannice [6] pe un catalizator de fier indică următorii parametri: $E = 25{,}9$ kcal/mol; $m = 1{,}4$; $n = -0{,}05$.

2. Selectivități în produșii de reacție

Spectrul de produși obținuți prin sinteza Fischer-Tropsch este foarte larg, fiind influențat de numeroși parametri de operare, precum și de tipul de catalizator. Acești factori pot fi sistematizați astfel:
— temperatura de reacție;
— raportul CO/H_2 în alimentare;

— gradul de alcalinizare în cazul catalizatorului de Fe;

— presiunea de lucru;

— tipul de catalizator.

În figura 2, obținută după datele prezentate în lucrările [5, 7, 8], se redă influența naturii catalizatorului asupra distribuției de produși. O caracteristică generală este faptul că procentul unei anumite hidrocarburi în produși scade monoton cu creșterea numărului de atomi de carbon (cu excepția hidrocarburilor C_2). Produșii rezultați, în special cei pe catalizatori de Fe, la temperaturi joase și presiuni medii, dar și pe catalizatori de Ni, Co, conțin hidrocarburi liniare și mici cantități de izomeri ramificați. Temperatura ridicată, rapoartele H_2/CO mici, debitele de alimentare mari, alcalinitatea ridicată a catalizatorului deplasează echilibrul în favoarea obținerii alchenelor cu masă moleculară mică.

Compușii oxigenați (alcooli, aldehide, cetone, acizi, esteri) sînt favorizați de temperaturi joase, rapoarte CO/H_2 mari, presiuni înalte, viteze spațiale mari, alcalinitatea catalizatorului crescută, sau de anumite condiții de preparare a catalizatorului.

3. Simularea reactorului experimental Bub și Baerns [1, 2]

Modelul cinetic propus de Bub și Baerns [1] pentru hidrocarburile C_1—C_4 este următorul:

$$r_1 = 3{,}79 \times 10^2 \exp(-60{,}2/RT)\, p_{H_2}^{0,38}\, p_{CO}^{-0,57}$$

$$r_2 = 2{,}41 \exp(-54/RT)\, p_{H_2}^{0,66}\, p_{CO}^{-0,46}$$

$$r_2' = 5{,}90 \times 10^4 \exp(-90/RT)\, p_{H_2}^{-0,02}\, p_{CO}^{1,46}$$

$$r_3 = 1{,}57 \times 10^{-1} \exp(-35{,}8/RT)\, p_{H_2}^{0,95}\, p_{CO}^{-0,81}$$

$$r_3' = 1{,}23 \times 10^5 \exp(-99{,}1/RT)\, p_{H_2}^{-0,13}\, p_{CO}^{0,85}$$

$$r_4 = 2{,}42 \exp(-49{,}4/RT)\, p_{H_2}^{0,8}\, p_{CO}^{-0,43}$$

$$r_4' = 1{,}19 \times 10^4 \exp(-93{,}2/RT)\, p_{H_2}^{-0,22}\, p_{CO}^{0,91}$$

Pentru CO_2 se propune expresia de viteză de reacție:

$$r_{CO_2} = 4{,}47 \times 10^{-4} \exp(123{,}9/RT_0(1 - T_0/T))\, p_{CO}^{0,58}\, p_{H_2O}^{0,31}$$

în care R este în kJ/mol·K, iar $T_0 = 523$ K.

Exponentul pentru p_{H_2O} s-a luat pozitiv în ultima relație, în opoziție cu valoarea indicată în referința [1], pentru a se evita valori aberante ale vitezei de apariție a CO_2 la presiuni parțiale ale apei tinzînd spre zero (la începutul procesului).

Pentru hidrocarburile cu mai mult de patru atomi de carbon în moleculă, s-a folosit o relație de tipul [1]:

$$r_n = r_{CO}\, A.O,52.\, p_{CO}^{0,11}.$$

Dat fiind faptul că în lucrarea de referință [1] nu este precizată r_{CO}, s-a procedat la raportarea vitezelor de formare a hidrocarburilor la cele de formare a fracțiunii C_3, după relația:

$$r_n = (r_3 + r_3') \cdot 0{,}52^{n-3}\, p_{CO}^{0,11(n-3)}$$

Pentru obținerea unui model cinetic unitar al procesului ar fi, deci, necesară precizarea vitezelor de reacție ale CO, H_2, H_2O, omise în lucrarea [1]. Aceste viteze se pot obține pe baza simulărilor comportării reactorului experimental [1], folosind bilanțuri stoichiometrice pentru reacțiile de bază ale procesului:

$$nCO + (2n + 1)\, H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Pentru hidrocarburile cu $n > 4$, s-au considerat cantități egale de alcan-alchenă formate, așa cum indică probabilitatea egală de creștere a lanțului [1]. Astfel, se ajunge la ecuația formală:

$$nCO + (2n + 1/2)H_2 \rightarrow [C_nH_{2n+1}] + nH_2O$$

Vitezele CO, H_2, H_2O se calculează cu relațiile:

$$r_{CO} = r_{CO}^{hid.} + r_{CO_2}$$

$$-r_{CO}^{hid.} = \sum_{n=1}^{20} nr_n + \sum_{n=2}^{4} nr_n'$$

$$-r_{H_2} = \sum_{n=1}^{4} (2n + 1) r_n + \sum_{n=2}^{4} 2nr_n' + \sum_{n=5}^{20} (2n + 1/2) r_n + r_{CO_2}$$

$$r_{H_2O} = -r_{CO}^{hid.} - r_{CO_2}$$

Pentru obținerea unui model matematic al reactorului experimental a fost necesar ca vitezele de reacție să se reformuleze considerînd variația numărului de moli cu lungimea reactorului, în forma:

$$r_i = \frac{dF_i}{dz}$$

folosindu-ne de relația de legătură:

$$r_i\ [\text{kmol/h.m}] = \rho_c (1 - \varepsilon)\, \pi\, d_t^2/4\ r_i\ [\text{kmol/h.kgcat.}]$$

Modelul matematic unidimensional, pseudoomogen, astfel adoptat poate fi considerat satisfăcător, dată, fiind cvasiizotermicitatea în lungul axei reactorului, observată de Bub și Baerns [2].

Reactorul experimental [1] este un tub cu diametrul de 2 cm și lungimea de 80 cm, umplut cu catalizator în strat fix.

Integrarea sistemului de ecuații diferențiale s-a făcut numeric, cu o procedură Runge-Kutta de ordin 4, obținîndu-se o precizie satisfăcătoare în rezolvarea modelului matematic. Simulările făcute la două temperaturi de reacție diferite, 525 și 535 K, permit evaluarea vitezelor de reacție ale CO, H_2, H_2O pentru diverși timpi de contact în reactor.

Tabelul 1

DATE SIMULATE PENTRU REACTORUL EXPERIMENTAL BUB ŞI BAERNS [1]
(ρ_c = 1 900 kg/m³, d_t = 0,02 m, F = 0,0014 kmol/h, CO/H_2 = 1/1, p = 10 atm)

Temperatură, K	Lungime, m	p_{H_2}, atm	p_{CO}, atm	$-r^{hid}_{CO}\cdot 10^3$, kmol/kgcat·h	$-r^{hid}_{H_2}\cdot 10^3$, kmol/kgcat·h	$r_{H_2O}\cdot 10^3$, kmol/kgcat·h
525	0,0	5,00	5,00	2,68	5,85	2,68
	0,1	4,68	4,91	2,63	4,95	1,83
	0,2	4,38	4,77	2,57	4,65	1,61
	0,3	4,08	4,61	2,50	4,39	1,43
	0,4	3,76	4,41	2,41	4,13	1,27
	0,5	3,42	4,19	2,30	3,88	1,12
	0,6	3,08	3,93	2,19	3,62	0,99
	0.7	2.72	3,65	2,07	3,35	0,85
	0,8	2,34	3,33	1,93	3,07	0,73
	0,9	1,96	3,00	1,78	2,78	0,61
535	0,0	5,00	5,00	3,87	8,39	3,87
	0,1	4,57	4,83	3,77	6,68	2,29
	0,2	4,17	4,58	3,60	6,07	1,85
	0,3	3,75	4,26	3,39	5,50	1,51
	0,4	3,31	3,88	3,15	4,94	1,20
	0,5	2,86	3,43	2,87	4,38	0,93
	0,6	2,40	2,93	2,22	3,28	0,50
	0,7	1,93	2,38	1,88	2,79	0,35
	0,8	1,47	1,82	1,55	2,39	0,27

Tabelul 2

EXPRESII ALE VITEZELOR DE REACŢIE A CO, H_2, H_2O CALCULATE PE BAZA SIMULĂRILOR REACTORULUI EXPERIMENTAL [1]

Expresia vitezei, kmol/kgcat·h	Factor, preexponenţial, k_0	E/R, K	m	n	Abatere*** relativă medie, %	Coeficient de corelaţie multiplă
$r^{hid}_{CO} = -k_0\exp(-E/RT)p^m_{H_2}p^n_{CO}$	335 306	10 625,3 (4 186/7 177)* (10 765/11 842)**	−0,2079 (0,3/0,9)* (−0,2/+0)**	1,187 (−0,8/−0,4)* (0,8/1,5)**	0,5	0,996
$r_{H_2} = -k_0\exp(-E/RT)p^m_{H_2}p^n_{CO}$	4 561,5	8 046,1	0,5262	0,5092	1,5	0,979
$r_{H_2O} = k_0\exp(-E/RT)p^m_{H_2}p^n_{CO}$	0,3554	4 529,7	0,924	1,27	3,0	0,969

* Valori raportate [1] pentru parafine C_1—C_4 (valoare minimă/maximă)
** Valori raportate [1] pentru olefine C_2—C_4 (valoare minimă/maximă)
*** Între model şi experimentele simulate

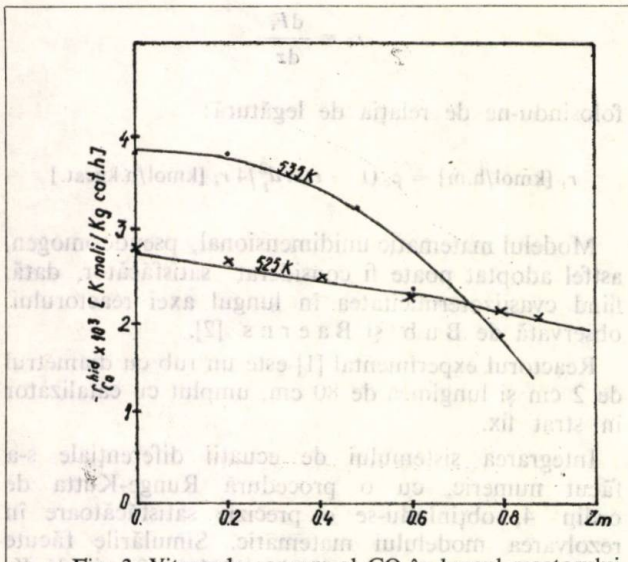


Fig. 3. Viteza de consum al CO în lungul reactorului catalitic simulat:
——— valori model; ●, × — valori simulate.

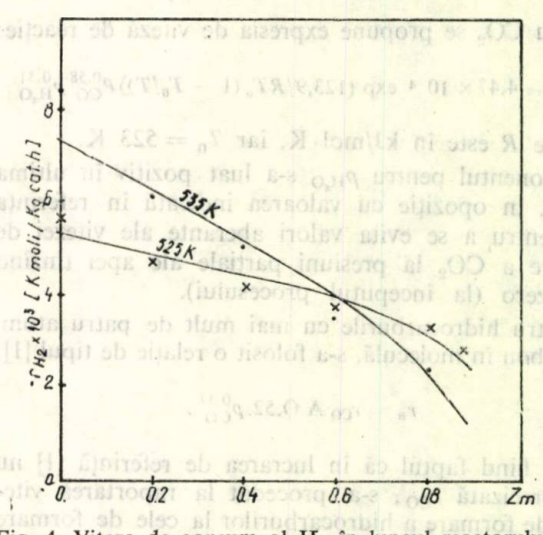


Fig. 4. Viteza de consum al H_2 în lungul reactorului catalitic simulat:
——— valori model; ●, × — valori simulate.

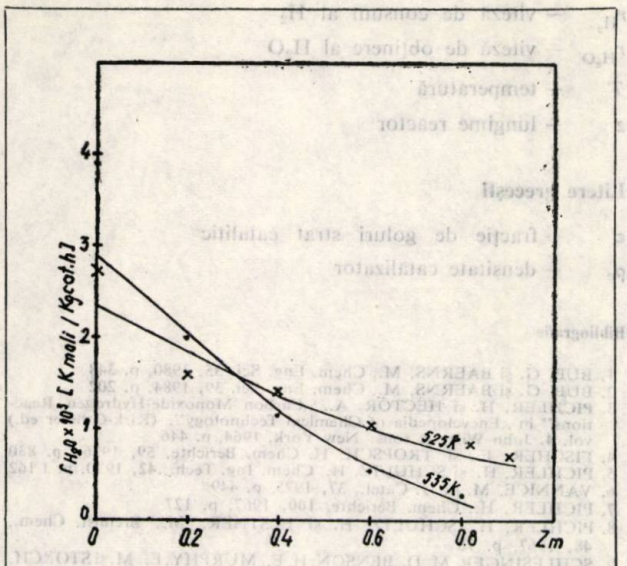


Fig. 5. Viteza de formare a H_2O în lungul reactorului catalitic simulat:
——— valori model; ●, × — valori simulate.

4. Calculul parametrilor vitezelor de reacție ale CO, H_2, H_2O prin regresie multiplă

Dispunînd de valorile vitezelor de reacție ale CO, H_2, H_2O evaluate în paragraful 3, la diverse lungimi ale reactorului experimental și la două temperaturi diferite (tabelul 1), se propune un model cinetic simplu de forma:

$$r = k_0 \exp(-E/RT)\, p_{H_2}^m\, p_{CO}^n .$$

Pentru a estima parametrii cinetici k_0, E, m, n pentru viteza de consum a CO și H_2 și viteza de formare a H_2O, a fost aplicată o procedură de regresie multiplă modelului liniarizat:

$$\ln r = \ln k_0 - \frac{E}{R}\frac{1}{T} + m \ln p_{H_2} + n \ln p_{CO} .$$

Rezultatele prezentate în tabelul 2 sînt de același ordin de mărime cu valorile raportate de Bub și Baerns [1]. Concordanța dintre corelațiile propuse pentru vitezele de reacție ale CO, H_2 și H_2O și simulările pe baza datelor experimentale este foarte bună, așa cum reiese din figurile 3—5.

5. Rezultate obținute la simularea performanțelor reactorului cu noul model cinetic

Reunind ecuațiile cinetice ale lui Bub și Baerns pentru $r_1 \ldots r_4$ și r_{CO_2} cu $m = +0{,}31$, cu noua formă a vitezelor de formare pentru hidrocarburi superioare și cu ecuațiile vitezelor de reacție pentru CO, H_2 și H_2O, cu m și n specificate în tabelul 2, s-a procedat la simularea performanțelor reactorului experimental. Rezultatele obținute la trei temperaturi de alimentare diferite (tabelul 3) prezintă o abatere medie în raport cu simulările Bub și Baerns [1] de 25%, la aceeași lungime a reactorului, și de 6%, la aceeași conversie a CO. În plus, modelul prezentat în această lucrare furnizează predicții mai aproape de experiment în ceea ce privește lungimea reactorului, conversia H_2 și procentul de C_5^+.

6. Concluzii

Această lucrare, reunind mai multe ecuații de viteză propuse în literatură, cu alte ecuații recorelate de formă simplă, stabilește un model cinetic unitar, complet și operabil pentru sinteza Fischer-Tropsch.

Tabelul 3

SIMULĂRI ALE PERFORMANȚELOR REACTORULUI BUB ȘI BAERNS [1] ȘI COMPARAȚIE CU DATELE EXPERIMENTALE
(p_{tot} = 10 atm; $(H_2/CO)^0$ = 0,982; VS = 251 h^{-1})

Condiții	Simulări									Rezultate experimentale
	1			2			3			
	B & B*	simulări	proprii	B & B*	simulări	proprii	B & B*	simulări	proprii	
Lungime reactor, cm	80	80	100	47,8	50	65	23,8	25	40	80
$T_0 = T_w$, °C	250	250	250	260	260	260	270	270	270	270
Conversie CO, %	67,9	58	70,4	68,4	54	68,6	66,3	41	63,4	68,0
Conversie, H_2, %	88,0	70	82,2	74,2	62	74,3	44,1	45	64,6	50,0
Contracție	44,0	37	44,0	40,3	33,6	41,3	31,3	24,9	37,1	37,6
Produși, g/Nm³ gaz sinteză										
CH_4	21,8	16,5	20,6	19,8	13,6	17,9	15,3	8,5	14,4	16,5
C_2H_4	11,3	9,2	10,6	10,3	8,5	10,1	7,9	6,5	9,3	6,9
C_2H_6	10,6	8,6	10,2	9,6	7,0	8,8	7,6	4,5	7,1	5,9
C_3H_6	27,8	21,1	25,3	26,6	20,1	24,8	21,3	15,5	23,2	15,8
C_3H_8	3,5	2,8	3,3	2,9	2,1	2,7	2,3	1,6	2,0	3,1
C_4H_8	24,4	18,3	22,0	22,2	16,9	20,9	16,9	12,6	19,0	9,7
C_4H_{10}	2,4	2,0	2,4	2,2	1,6	2,0	1,7	1,0	1,6	2,5
C_5^+	16,8	50,4	58,5	24,6	47,1	56,6	45,2	36,1	52,6	58,1

* Bub și Baerns [1].

Eliminarea unor inconsistenţe şi anumite simplificări permit o rapidă simulare a procesului. Pentru a se obţine o mai bună concordanţă cu datele experimentale, în ceea ce priveşte simultan lungimea reactorului şi distribuţia de produşi, trebuiesc întreprinse în continuare eforturi de cercetare în vederea perfecţionării modelului cinetic al procesului.

Notaţii

d_t — diametru interior al ţevii de reacţie
E — energie de activare
F — debit molar
ΔH — entalpie de absorbţie
k — constantă cinetică
k_0 — factor preexponenţial Arrhenius
K — constantă de echilibru
p_i — presiune parţială
R — constanta universală a gazelor
r_n — viteză de obţinere alcani cu n atomi de carbon, sau viteză de reacţie
r'_n — viteză de obţinere alchene cu n atomi de carbon
r_{CO} — viteză de consum al CO
$r_{CO}^{hid.}$ — viteză de consum al CO pentru formare de hidrocarburi
r_{H_2} — viteză de consum al H_2
r_{H_2O} — viteză de obţinere al H_2O
T — temperatură
z — lungime reactor

Litere greceşti

ε — fracţie de goluri strat catalitic
ρ_c — densitate catalizator

Bibliografie

1. BUB, G. şi BAERNS, M., Chem. Eng. Sci. **35**, 1980, p. 348
2. BUB, G. şi BAERNS, M., Chem. Eng. Sci. **39**, 1984, p. 202
3. PICHLER, H. şi HECTOR, A., „Carbon Monoxide-Hydrogen Reactions" in „Encyclopedia of Chemical Technology", (Kirk-Othmer ed.) vol. **4**, John Wiley & sons, New York, 1964, p. 446
4. FISCHER, F., şi TROPSCH, H. Chem. Berichte, **59**, 1926, p. 830
5. PICHLER, H. şi SCHULTZ, H., Chem. Ing. Tech., **42**, 1970, p. 1 162
6. VANNICE, M. A., J. Catal., **37**, 1975, p. 449
7. PICHLER, H., Chem. Berichte, 100, 1967, p. 127
8. PICHLER, H., SCHULTZ, H. şi ELSTNER, M., Brennst. Chem., **48**, 1967, p. 78
9. SCHLESINGER, M. D., BENSON, H. E., MURPHY, E. M. şi STORCH, H. H., Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1322
10. DIXIT, D. S., şi TAVLARIDES, L. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **22**, 1983, p. 1
11. DRY, M. E., SHINGLLES, T. şi van BOTTA, C. S., J. Catal., **17**, 1970, p. 341
12. KOLBEL, M., PASCHKE, H. şi HAMMER, H., Brennst. Chem., **47**, 1966, p. 4
13. PONEC, V., Cat. Rev. Sci. Eng., **18**, 1978, p. 151
14. van DERNEVELD, W. A. A. şi PONEC, V., J. Catal., **51**, 1978, p. 426
15. JOYNER, R. W., J. Catal., **50**, 1977, p. 176

Intrat în redacţie: 21.X.1985

recenzii

R. S. DICKSON: Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium. **Cataliza omogenă cu compuşi de rodiu şi iridiu.** D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, Olanda, 1985, 278 pag.

Cartea constituie o trecere în revistă a tuturor lucrărilor de specialitate din domeniul catalizei omogene a compuşilor de rodiu şi iridiu, după ce acelaşi autor a publicat anterior o carte privind „Chimia compuşilor organometalici de rodiu şi iridiu". Concepută ca o monografie de specialitate, cartea este destinată chimiştilor organicieni din industrie şi institute de cercetare.

Compuşii solubili de rodiu şi iridiu sînt folosiţi drept catalizatori într-un domeniu foarte larg de reacţii organice. Unii din aceşti compuşi au deja denumiri consacrate cum ar fi, de exemplu, catalizatorul lui Wilkinson ($RhCl(PPh_3)_3$), compusul lui Vaska ($Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$), catalizatorul lui McQuillin ($RhCl_3py_3 + BH^{-4}$ în DMF) şi catalizatorul lui Henbest ($IrCl_6^{2-} + P(OR)_3$ în 2 propanol). Aceştia şi mulţi alţi compuşi de rodiu şi iridiu sînt folosiţi la activarea legăturilor C—C, C—H şi C—O, la reducerea hidrocarburilor nesaturate, precum şi la ruperea legăturilor C—O şi C—C. În multe din aceste reacţii de sinteză, se obţine o deosebită stereospecificitate şi, ca urmare, compuşii de rodiu au fost aleşi drept catalizatori pentru o serie de reacţii organice ce au loc în laborator sau pe scară industrială. Cartea prezintă aceste cazuri în mod detaliat şi dă toate informaţiile privind catalizatorii care pot fi folosiţi pentru unele reacţii particulare, condiţiile reacţiei respective, selectivitatea şi alte particularităţi ale mecanismului de reacţie.

Structurată pe şapte capitole, cartea conţine, de asemenea, o anexă cu toţi catalizatorii respectivi şi aplicaţiile lor. Indicaţiile bibliografice conţin literatura pînă la sfîrşitul anului 1982 şi unele lucrări de sinteză din 1983. După cum arată autorul, schemele de reacţie pentru cataliza omogenă se bazează pe repetiţia unui set limitat de tipuri de reacţie. Acestea sînt: adiţia-coordinativă, adiţia oxidativă, plus reversul său, adică eliminarea prin reducere, şi migrarea *cis*. Pentru ca un complex metalic să fie activ din punct de vedere catalitic, trebuie să fie capabil să participe la toate aceste tipuri de reacţie şi să exercite un control cinetic global asupra reacţiei. Rodiul şi iridiul îndeplinesc aceste condiţii mai bine decît alte metale.

Primul capitol prezintă catalizatorii formaţi de metalele tranziţionale şi reacţiile organice ce pot fi catalizate de aceştia. Al 2-lea capitol se referă la activarea legăturilor C—H din hidrocarburile saturate, dehidrogenerea, schimbul H/D, conversia alcoolilor nesaturaţi la aldehide, migrarea dublei legături, izomerizarea geometrică *cis-trans*, reacţii de disproporţionare intermoleculară şi reacţii cu deschidere de ciclu. Cel de al treilea capitol descrie formarea legăturilor C—H prin hidrogenare şi reacţii înrudite, reducerea în solvenţi alcoolici prin transfer de hidrogen, hidrogenarea asimetrică, şi adiţia aminelor la compuşii carbonilici. În capitolul al 4-lea, se prezintă reacţia de echilibru pentru producerea gazului de sinteză, chimia gazului de sinteză, hidrogenarea CO, reducerea catalitică a NO cu CO, reacţii de adiţie a grupei CO la substanţe organice pentru a forma compuşi oxigenaţi, cum ar fi acizii carboxilaţi, halogenuri acide, cetone şi izocianaţi. Este prezentată, în detaliu, formarea aldehidelor şi a alcoolilor prin adiţia simultană a CO şi H_2. Al 5-lea capitol prezintă reacţiile de oxidare. Eliminarea unor anumite grupe funcţionale este prezentată în capitolul al 6-lea. Ultimul capitol al cărţii se referă la dimerizarea şi polimerizarea alchenelor, la oligomerizarea şi polimerizarea dienelor, la co-oligomerizarea alchenă-dienă, adiţia şi ciclizarea aldehidelor şi alcoolilor, precum şi la alte reacţii de condensare.

Volumul este bogat ilustrat cu aproximativ 400 de diagrame, numeroase scheme ale mecanismelor de reacţie şi cuprinde aproape 2000 de indicaţii bibliografice.

D. I. MARCHIDAN

STELIANA CREŢU
DRAGOMIRA BAZ
PETRUŢA SÂRBU
MAGDALENA IONESCU
GHEORGHE TEPEŞ
GEORGIANA TOMESCU

Studiul unor factori care influenţează randamentele reacţiilor de obţinere a monoesterilor acizilor dicarboxilici*

C.Z.: 547.26'11.004.1

S-a studiat simultan influenţa a trei factori (A, B, C) asupra conversiei în monoester a acizilor dicarboxilici (A) cu polietilenglicoli (B) în diferite condiţii de reacţie, respectiv, solvent, temperatură (C) şi catalizator (I şi II). Folosind metoda matematică de analiză dispersională trifactorială, s-a stabilit corelaţia dintre factorii amintiţi, în vederea optimizării conversiei în monoester a acizilor dicarboxilici.

The influence of three factors (A, B, C) on the conversion of the dicarboxylic acids (A) to monoesters with polyethylene-glycols (B) was studied under different reaction conditions, that is solvent, temperature (C) and catalysts (I and II). By means of the mathematic method of trifactor dispersion analysis, the correlation of the above mentioned factors was determined in order to improve the conversion of the dicarboxylic acids to monoesters.

Проведено одновременное изучение влияние трех факторов (A, B, C) на конверсию в моноэфир дикарбоксильных кислот (A) с полиэтиленгликолем (B) в различных условиях реакции, соответственно растворителя, температуры (C) и катализатора (I и II). Используя трехфакториальный математический метод дисперсного анализа была установлена взаимосвязь между упомянутыми факторами с целью оптимизации конверсии в моноэфир дикарбоксильных кислот.

Coprodusele obţinute la sinteza acidului adipic — soluţie apoasă care conţine urme de acid azotic, catalizator, circa 74% acid glutaric, acid adipic şi succinic — pot fi valorificate prin esterificarea acizilor dicarboxilici cu alcooli C_1—C_{20} sau cu polialchilenglicoli. Se obţin, astfel, mono- sau diesteri ai amestecului de acizi dicarboxilici (AGS), produse cu un domeniu larg de utilizări, dintre care se menţionează:

— lubrifianţi termostabili pentru aviaţie (280°C); lubrifianţi şi uleiuri sintetice anticorosive; medii de răcire pentru procesele de prelucrare prin aşchiere cu viteze mari;

— adaosuri active (1—35%) în compoziţia agenţilor neionici de spălare şi a sprayurilor deodorante cu grad foarte redus de pătare;

— plastifianţi pentru elastomeri (cauciucuri speciale), precum şi pentru plastomeri (PVC, polivinilacetat, poliacrilaţi etc.);

— auxiliari în procesul de tăbăcire a pieilor;

— agenţi lipoidali de îmbunătăţire a calităţii unor alimente, în industria alimentară în special a produselor de panificaţie şi cofetărie, şi în industria farmaceutică;

— agenţi de gelifiere în compoziţii pentru consolidarea solurilor: în compoziţia lianţilor cu timpi de priză reglabili;

— agenţi de flotaţie pentru flotaţia sulfului;

— aditivi în compoziţia electroliţilor pentru acumulatoare, în vederea măririi duratei de funcţionare la parametrii optimi;

— auxiliari textili de prelucrare şi finisare;

— în sinteze pentru obţinerea de insecticide, oxime etc.

Partea experimentală

Esterii acizilor dicarboxilici se pot obţine din acizii respectivi în stare pură sau în amestec (AGS), din anhidride sau halogenuri ale acestora, prin reacţii cu alcoolii mono- sau polihidroxilici, în prezenţa

* Lucrare susţinută în cadrul microsimpozionului ICECHIM, 1984.

Dr. ing. STELIANA CREŢU, dr. mat. DRAGOMIRA BAZ, ing. PETRUŢA SÂRBU şi dr. chim. MAGDALENA IONESCU, Academia de Studii Economice — Bucureşti. Facultatea de Planificare şi Cibernetică Economică. Dr. ing. GHEORGHE ŢEPEŞ, Combinatul de Fibre Sintetice — Săvineşti. Ec. GEORGIANA TOMESCU, Comitetul de Stat al Planificării — Bucureşti.

sau absența unui solvent [1—19, 21, 22]. Întrucît viteza de reacție în cazul acizilor dicarboxilici este redusă, se utilizează diferite sisteme catalitice: H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, H_3BO_3, acid *p*-toluensulfonic, acid benzensulfonic, acetații unor metale (Co, de exemplu), rășini schimbătoare de ioni cationici, amine terțiare inferioare, baze piridinice, alchiltitanați, săruri cuaternare de amoniu etc. Alegerea catalizatorului este condiționată atît de natura reactanților, cît și de condițiile termodinamice adoptate [1—19]. În cazul anhidridelor și a derivaților halogenați (cloruri acide, de exemplu), reacția nu este catalizată, întrucît acestea sînt cu mult mai reactive decît acizii dicarboxilici respectivi. Astfel, anhidridele reacționează cu alcoolii în topitură, la temperaturi de 100—150°C, timp de 1—3 h, în funcție de structura reactanților, iar halogenurile acide, la temperaturi sub 0°C, timp de 1—2 h, în mediu de cloroform.

Din considerente economice și ținînd cont de faptul că utilizarea în reacții de esterificare a anhidridelor sau a clorurilor acide ale acizilor dicarboxilici prezintă dificultăți tehnologice, întrucît sînt corosive și instabile, sintezele de esteri s-au efectuat cu acizi dicarboxilici individuali (succinic, glutaric, adipic), respectiv cu amestec de acizi dicarboxilici — coprodus de la fabrica de acid adipic.

În vederea deplasării echilibrului spre formare de monoesteri, s-a efectuat o serie de reacții în diferite condiții de lucru, modificîndu-se:

— parametrii termodinamici (temperatură, presiune);

— catalizatorul: H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, H_3BO_3, acid *p*-toluensulfonic, acid benzensulfonic, schimbători de ioni cationici, tetrabutiltitanat, săruri cuaternare de amoniu, și cantitatea acestuia față de masa șarjei;

— raportul molar acid: alcool;

— materia primă polialchilenglicoli cu masă moleculară medie $M = 170—600$

— solventul: apă, benzen, toluen, tetraclorură de carbon, exces de poliglicol;

— modul de lucru.

Rezultate experimentale

Din analiza diferitelor sisteme catalitice experimentate în procesul de esterificare a acizilor dicarboxilici, se remarcă următorii catalizatori: HCl conc., H_2SO_4 conc., acid *p*-toluensulfonic, H_3PO_4. Utilizarea H_2SO_4, deși menționată în literatura de specialitate, nu este indicată, întrucît duce la obținerea unor produse puternic colorate, datorită promovării unor reacții secundare, fapt care necesită operații suplimentare și laborioase de purificare a esterilor obținuți. Viteza de reacție în cazul utilizării H_2SO_4 este comparabilă cu a celorlalți catalizatori menționați.

Prin creșterea concentrației de catalizator în funcție de structura acestuia, crește viteza de reacție, însă, pot apărea probleme de coroziune, în special în cazul HCl, H_2SO_4, acid *p*-toluensulfonic, la temperaturi de lucru și la timpi de reacție suficient de îndelungați.

În urma analizei rezultatelor experimentale obținute pe baza a numeroase esterificări conduse conform condițiilor impuse arătate, pentru sinteza selectivă a monoesterilor acizilor dicarboxilici au fost aleși doar doi catalizatori, unul din producția indigenă (catalizator, I), livrat la concentrații de 50—85% și care se utilizează în proporție de 5—10% față de masa șarjei, și unul din import (catalizator II) (1—2% față de masa șarjei). Catalizatorul din țară livrat în soluție apoasă (50—85%) permite conducerea reacției de esterificare în lipsa solventului aromatic, fără îndepărtarea apei de reacție, fapt care conduce la simplificarea instalației de esterificare, la lipsa fazei de recuperare a solventului, cît și la conversii corespunzătoare în monoester (tabelul 1).

Se cunoaște faptul că reacția de esterificare este o reacție la echilibru [20], și, conform datelor de literatură, ar fi necesară eliminarea apei din sistem pe măsură ce aceasta se formează.

Pe baza datelor experimentale, reproductibile, s-a demonstrat faptul că, în cazul acizilor dicarboxilici, pentru a se obține o pondere mai mare în monoester față de diester, reacția de esterificare se conduce în

Tabelul 1

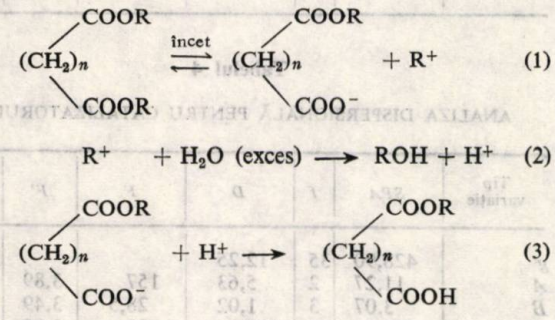
RANDAMENTE EXPERIMENTALE (%) ÎN PROCESUL DE ESTERIFICARE A ACIZILOR DICARBOXILICI (SUCCINIC, GLUTARIC, ADIPIC SAU AMESTEC AL ACESTORA CU 74—75% ACID GLUTARIC) ÎN PREZENȚA CATALIZATORULUI I

	C_k								
	C_1			C_2			C_3		
B_j \ A_i	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3
B_1	75,52	72,77	71,35	82,32	81,55	79,40	93,50	92,33	90,37
B_2	78,22	73,55	72,25	84,40	87,30	85,25	95,65	93,55	90,07
B_3	77,75	69,30	68,42	83,50	85,42	82,33	92,40	91,34	89,55
B_4	72,20	67,90	67,80	81,11	83,50	80,20	87,20	90,90	85,50

A_i — acizi dicarboxilici; B_j — polialchilenglicoli; C_k — temperatura de reacție.

prezenţa unei cantităţi mari de apă (peste 3 moli/1 mol acid) sau chiar prin substituirea completă a solventului organic cu apă [21, 22]. Creşterea conversiei în monoester, în aceste condiţii de reacţie, se remarcă atît în cazul utilizării acidului dicarboxilic pur, tehnic, cît şi al amestecului brut de AGS cu 74% acid glutaric.

Influenţa prezenţei apei în sistem asupra selectivităţii reacţiei de monoesterificare a acizilor dicarboxilici se poate explica prin hidroliza parţială a diesterului, care decurge conform reacţiei:



Excesul de ioni de hidrogen rezultaţi în urma reacţiei (2) duce la regenerarea parţială a grupării carboxilice şi, respectiv, la formarea monoesterului conform reacţiei (1).

După cum a observat Arrhenius (1889) la hidroliza esterilor şi la esterificare, reacţia este catalizată atît de ioni H^+, OH^- (care sînt catalizatorii cei mai puternici), cît şi de celelalte specii acide sau bazice din soluţie şi chiar de apă [20].

Datele experimentale confirmă aceste teorii, iar prezenţa apei în amestec cu esterul — produs finit — nu deranjează procesul de utilizare ulterioară a acestuia, întrucît concentraţia apei este întotdeauna cunoscută.

Întrucît studiul are drept scop valorificarea acizilor dicarboxilici — coproduse de la sinteza acidului adipic— , atenţia a fost deplasată spre monoesterificarea directă a acestora şi, în special, a amestecului de acizi (adipic, glutaric 74% şi succinic), comparativ cu acidul adipic şi, respectiv, glutaric, separaţi din amestecul brut.

În tabelele 1 şi 2 sînt prezentate datele experimentale în cazul procesului de esterificare a acizilor dicarboxilici la monoester, în prezenţa catalizatorului (I) şi, respectiv, a catalizatorului (II) (tabelul 2).

Analiza simultană a influenţei tuturor factorilor experimentali enumeraţi este foarte complexă şi necesită un număr mare de experimente, mai ales în cazul unei prelucrări statistico-matematice a datelor.

De aceea, în urma analizei rezultatelor experimentale, s-a selectat un număr de trei factori *(ABC)*, consideraţi a fi cei mai influenţi asupra conversiei în monoester a acizilor dicarboxilici cu polialchilenglicoli, şi anume:

A — natura acidului dicarboxilic;

B — natura polialchilenglicolului;

C — temperatura de reacţie corelată cu natura solventului.

În această lucrare se propune studiul simultan al acestor trei factori asupra randamentelor de reacţie, prin utilizarea unui model de analiză dispersională în condiţiile desfăşurării procesului de esterificare pe doi catalizatori diferiţi (I şi II).

Studiul factorilor care influenţează randamentele în monoester prin analiză dispersională

În studiul simultan al celor trei factori *A*, *B*, *C*, asupra randamentului experimental *X*, aceştia sînt susceptibili de 1, *n*, *h*, modalităţi (niveluri) de variaţie, respectiv:

A_i, $i = 1, \ldots, l$,
B_j, $j = 1, \ldots, n$,
C_k, $k = 1, \ldots, h$,

în funcţie de varianta de proces prezentată în tabelele 1 şi 2. Numărul nivelurilor ce poate fi luat de factorii *A*, *B*, *C*, în acest studiu,: $l = 3$; $n = 4$; $h = 3$.

Fiecărui triplet (A_i, B_j, C_k) format cu componentele celor trei factori îi corespunde pentru caracteristica determinantă *X* o valoare experimentală X_{ijk} (a randamentului procentual experimental) în care se reflectă influenţa factorilor consideraţi.

Tabelul 2

RANDAMENTE EXPERIMENTALE (%) ÎN PROCESUL DE ESTERIFICARE A ACIZILOR DICARBOXILICI (SUCCINIC, GLUTARIC, ADIPIC SAU AMESTEC AL ACESTORA CU 74—75% ACID GLUTARIC) ÎN PREZENŢA CATALIZATORULUI II.

	C_k								
	C_1			C_2			C_3		
B_j \ A_i	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3	A_1	A_2	A_3
B_1	92,30	89,05	87,00	58,92	57,50	51,33	49,75	49,30	48,80
B_2	90,12	87,20	86,30	61,31	60,25	50,20	51,27	50,50	46,50
B_3	89,90	86,85	85,00	60,60	59,90	48,33	50,12	48,80	44,40
B_4	87,50	83,30	82,25	58,70	56,30	45,52	49,90	47,70	42,30

Valorile măsurate ale randamentelor de reacție sînt determinate atît de efectul factorilor *(A, B, C)* și de interacțiunile acestora *(AB, AC, BC)*, cît și de efectul altor factori, numiți reziduali, cu acțiune presupusă aleatoare și, deci, cuprinsă în erorile de măsurare. Analiza calitativă a efectelor factorilor și combinațiilor de cîte doi factori asupra randamentului s-a stabilit prin metodele analizei dispersionale comparînd dispersiile D ale acestor efecte (D_A, D_B, D_C, D_{AB}, D_{AC}, D_{BC}), cu dispersia reziduală D_r în baza testului statistic Fisher [23]. În acest scop, se calculează întîi *SPA* (sumele de pătrate ale abaterilor) pentru diverse combinații de factori:

(*SPA* global): $S_g = \Sigma (X_{ijk} - X...)^2$

$SPA - A$: $S_A = \Sigma (X_{i..} - X...)^2$

$SPA - AB$: $S_{AB} = \Sigma (X_{ij.} - X_{i..} + X...)^2$,

cu relații analoage pentru S_B, S_C, S_{AC}, respectiv S_{BC}, în care punctele înscrise ca indici la caracteristica X (poziția 1, 2, sau 3) indică medierea pentru diverse niveluri ale factorului A, factorului B și factorului C.

Suma reziduală de pătrate S_r este determinată astfel:

$$S_r = S_g - (S_A + S_B + S_C + S_{AB} + S_{AC} + S_{BC})$$

Numărul f_c al gradelor de libertate respective este:

$f_A = l - 1$, $f_B = n - 1$, $f_C = h - 1$, $F_{AB} = (l - 1)(n - 1)$,

$f_{AC} = (l - 1)(h - 1)$, $f_{BC} = (n - 1(h - 1)$, $f_r = (l - 1)$

$(n - 1)(h - 1)$ și $f_g = lnh - 1$.

Dispersiile se obțin raportînd SPA (sumele de pătrate ale abaterilor) la numărul gradelor de libertate (f):

$D_A = S_A/f_A$, $D_{AB} = S_{AB}/f_{AB}$, $D_g = S_g/f_g$, $D_r = S_r/f_r$, etc.

Testul Fisher stabilește dacă dispersiile efectelor considerate diferă semnificativ cu o anumită probabilitate impusă p^*, în raport cu dispersia erorilor experimentale (aproximată prin dispersia reziduală D_r).

Astfel, se compară pentru fiecare efect raportul F al celor două dispersii (a efectelor și cea reziduală, de ex., $F_A = D_A/D_r$, $F_B = D_B/D_r$) cu valoarea-limită tabelată în [24] a acestui raport $F'(\alpha, f, f_r)$, unde $\alpha = 1 - p$ este probabilitatea acceptată de eroare pentru testul Fisher, iar f și f_r sînt gradele de libertate corespunzătoare efectelor și dispersie reziduale.

Efectele studiate pot fi semnificative sau nesemnificative, după cum $F > F'$ sau, respectiv, $F < F'$.

* În cazul studiat s-a considerat $p = 0{,}95$, suficientă, în general, din punct de vedere tehnic.

Tabelul 3

ANALIZA DISPERSIONALĂ PENTRU CATALIZATORUL I.

Tip variație	SPA	f	D	F	F'	R
g	99,18	35	2,83	—	—	—
A	3,35	2	1,67	20,7	3,89	5,3
B	4,07	3	1,39	17,2	3,49	4,9
C	87,23	2	43,6	539	3,89	139
AB	0,30	6	0,050	0,6	4,00	0,2
AC	2,20	4	0,550	6,8	3,26	2,1
BC	1,06	6	0,177	2,2	3,00	0,7
r	0,97	12	0,0808	—	—	—

Tabelul 4

ANALIZA DISPERSIONALĂ PENTRU CATALIZATORUL II

Tip variație	*SPA*	f	D	F	F'	R
g	428,90	35	12,25			
A	11,27	2	5,63	157	3,89	40
B	3,07	3	1,02	28,5	3,49	8,2
C	409,73	2	205	5 720	3,89	1 470
AB	0,37	6	0,062	1,72	3,00	0,6
AC	3,65	4	0,912	25,5	3,26	7,8
BC	0,38	6	0,063	1,77	3,00	0,6
r	0,43	12	0,0358	—	—	—

Importanța relativă a efectelor este cu atît mai mare cu cît raportul R este mai mare, unde $R = F/F'$, de exemplu:

$$R_A = F_A/F'_A, \; R_{AB} = F_{AB}/F'_{AB}, \text{ etc.}$$

Rezultatele analizei dispersionale sînt prezentate în tabelele 3 și 4 pentru catalizatorul I, respectiv II.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 3 și 4, în urma analizei dispersionale, rezultă următoarele concluzii cu privire la influența factorilor A, B, C, și a grupurilor de factori AB, AC, BC, asupra randamentului în monoester al acizilor dicarboxilici:

— toți cei trei factori individuali A, B, C, determină influențe semnificative asupra randamentului X. Astfel, întrucît $F_A > F'_A$ și $F_B > F'_B$ cu $R_A = 5{,}3$ (I), respectiv $R_A = 40$ (II) și $R_B = 4{,}9$ (I), respectiv $R_B = 8{,}2$ (II), se poate afirma faptul că natura materiei prime influențează semnificativ randamentul în monoester, atît datorită structurii diferite, a reactivității acestora, a unor proprietăți specifice, cît și a purității acesteia (*AGS*, respectiv polietilenglicol rezidual).

Faptul că $F_C \gg F'_C$ subliniază influența semnificativă a factorului temperatură, în strînsă dependență de natura solventului sau a mediului de reacție, pentru ambele cazuri de catalizatori, cu $R_C = 139$(I), respectiv $R_C = 1470$(II), asupra randamentului.

Din studiul influenței factorilor studiați asupra randamentului în monoester rezultă faptul că:

întrucît $F_{AB} < F'_{AB}$ şi $F_{BC} < F'_{BC}$ interacţiunile respective de cîte doi factori (natura acidului dicarboxilic şi a polialchilenglicolilor, precum şi natura polialchilenglicolilor şi condiţiile de reacţie) asupra randamentului (X) nu sînt importante pentru valoarea randamentului în monoester pentru ambele cazuri analizate (I şi II).

În schimb, din variaţia interacţiunii factorilor C şi A rezultă $F_{CA} > F'_{CA}$, ceea ce duce la concluzia că, împreună, factorii A (natura acidului dicarboxilic) şi C (temperatura de reacţie — în strînsă dependenţă de solvent) influenţează mult asupra randamentului în monoester (X). Acest aspect se explică prin faptul că acizii dicarboxilici manifestă solubilităţi diferite în mediile studiate la diferite temperaturi.

Concluzii

S-a efectuat un studiu experimental şi prin analiză dispersională asupra a trei factori care influenţează asupra randamentelor în monoeter, în reacţiile de esterificare a acizilor dicarboxilici cu polialchilenglicoli (masă moleculară medie $\overline{M} = 170-600$), şi anume: natura acizilor dicarboxilici, a polialchilenglicolilor şi a temperaturii de reacţie şi s-a ajuns la concluzia că cel de-al treilea factor—temperatura de reacţie — are cea mai puternică influenţă.

Un efect semnificativ este determinat de grupa de factori: natura acidului dicarboxilic şi temperatura de reacţie — strîns dependentă de mediul utilizat pentru conducerea procesului, aspect explicat prin reactivitatea şi solubilitatea diferită a acidului dicarboxilic în condiţiile termodinamice respective.

Din studiul comparativ asupra celor două sisteme catalitice selectate, din considerente economice şi tehnologice, s-a optat pentru sistemul catalitic (I), catalizator din producţie indigenă, care asigură conversiile cele mai bune în monoester, la temperaturi de regim de 100°C, în lipsa solventului aromatic.

Întrucît nu se mai utilizează în procesul de esterificare solvent aromatic, procedeul devine selectiv şi economic.

În funcţie de datele obţinute pe cale experimentală şi în urma analizei dispersionale asupra procesului de esterificare a acizilor dicarboxilici cu polietilenglicoli cu $\overline{M} = 170-600$, a fost elaborat un proces tehnologic de obţinere a monoesterilor AGS — PEG.

Bibliografie

1. * * * Brevet Japonia nr. 7486343; nr. 7486345, 1980
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 3762932, 1973; nr. 4061612, 1977
3. KAIKINA, M.B., Izv. Vusşh. Ucebn. Zaved. Kim. Hehmol., **14**, nr. 3, 1971, p. 469
4. UMBACH, W şi STEIN W., Tenside, 7, nr. 3, 1970, p. 132
5. KOVSMAN, E.P., Neftehimia, 5, nr. 5, 1965, p. 730.
6. * * * Brevet Franţa, nr. 2192798, 1974; nr 2171972, 1973; nr, 1209947. 1968 nr. 1476636, 1970; nr. 2151248, 1974; nr. 2264608, 1975.
7. * * * Brevet R. S. Polonia nr. 55248, 1968
8. * * * Brevet R.S. Cehoslovacă nr. 162228, 1976
9. * * * Brevet S.U.A. nr. 313620, 1972; nr. 4061612, 1977; nr. 3360375, 1972; nr. 3141030, 1961; nr. 3758717, 1973; nr. 3549548, 1970; nr. 3510436, 1970; nr. 3630938, 1970; nr. 3666664, 1972.
10. PUŞKIN, I. M., Him. Tehnol. Topliv. i Masel, **13**, nr. 4., 1968, p. 51.
11. * * * Brevet S.U.A. nr. 3181992, 1965; nr. 3661787, 1977.
12. BERTIN, J., HENRY, K., J. Am. Chem. Soc., **96**, (26), 1974, p. 8113
13. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 386001, 1973; nr. 564306, 1977
14. * * * Brevet R.S.R. nr. 79010, 1982
15. * * * Brevet Anglia nr. 146 05700, 1977; nr. 1603620, 1981.
16. * * * Brevet S,U.A. nr. 4316987, 1982, nr. 4375552, 1983.
17. BUSHNEVA, V.Z., KUDINKOV, Yu, P., Izv. Vush. Ucebn. Zaved., Kim. Kim. i Tehnol, **26**, nr. 9, 1983, p. 1126
18. * * * Brevet Franţa nr. 2493335, 1982
19. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 9414091, 1980
20. NENIŢESCU, C., Chimie Organică, I. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960, p. 689, 731—32
21. * * * Brevet R.F.G. nr. 2404359, 1977
22. * * * Brevet Japonia nr. 5832696 (8332696), 1983
23. VĂDUVA, I., Analiză dispersională, Ed. Tehnică Bucureşti, 1970, p 83.
24. BAZ, D., COSMA, C. şi POPESCU, O., Matematici aplicate în economie şi aplicaţii, lito, ASE, Bucureşti, 1981, p IX.

Intrat în redacţie: 29.X.1985

brevete

COMPOZIŢIE SUB FORMA DE PASTĂ PENTRU STANAREA SUPRAFEŢELOR METALICE

Brevet R.S.R. nr. 86132

Invenţia se referă la o compoziţie sub formă de pastă pentru stanarea suprafeţelor metalice, în special a acelora care asigură aderenţa dintre corpurile de lagăre şi aliajele antifricţiunii.

Compoziţia, conform invenţiei, conţine: 45—48% staniu pulverulent, 30—33% etilenglicol, 19% clorură de amoniu, 0,1% clorură de aluminiu, 0,8% clorură stanoasă dihidrat, 1,5% colofoniu.

Pasta dr stanare prezintă următoarele avantaje:

— obţinerea unor straturi de staniu cu stabilitate în timp de 1,5 la 2 ani;

— protecţie împotriva oxidării staniului în timpul operaţiei, permiţînd şi difuziunea staniului în materialul de bază;

— tensiune superficială optimă, care permite realizarea unei pelicule aderente şi continue în orice poziţie;

— consum de 1,1—1,4 kg pastă/m² suprafaţă de stanare;

— lipsă de toxicitate deosebită, atît la preparare, cît şi la utilizare.

Dosar nr. 109525 Int. Cl.³: C23C1/04//C23C3/04
Data înregistrării: 29.12.1982 Titular: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Piatra-Neam
Data publicării: 28.02.1985

COMPOZIŢII DE STABILIZATORI PENTRU TRICLORETILENĂ

Brevet R.S.R. nr. 86155

Compoziţiile de stabilizatori conform invenţiei sînt constituite din 1—2 p. bisfenol A sau trinonilfenilfosfit, 3—9 p. alcool metilic şi 3—7 p. trietanolamină.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— timp îndelungat de stabilizare, în jur de 2—5 ani;

— eficienţă bună în lumină ultravioletă.

Dosar nr. 109018 Int. Cl.³: C07C21/00
Data înregistrării: 12.11.1982 Titular: Combinatul Petrochimic, Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej
Data publicării: 28.02.1985

DOMNINA POPESCU
DUMITRU OANCEA
DAN GEANĂ
BUJOR ALBU

Calculul presiunii şi al temperaturii de combustie adiabatică, la volum constant, a acidului cianhidric cu aer

C.Z.: 536.46:546.267

Presiunea şi temperatura de combustie adiabatică la volum constant a amestecurilor acidului cianhidric cu aerul, de compoziţie variabilă, utile pentru caracterizarea explozivităţii acestora, depind de compoziţia iniţială a acestor amestecuri; valorile maxime ale acestor parametri sînt atinse pentru amestecuri suprastoichiometrice acid cianhidric—aer.

The adiabatic pressure and temperature reached during the constant volume combustion of hydrogen cyanide-air mixtures are most useful explosiveness parameters for this system; their values depend essentially on the initial concentration of hydrogen cyanide. The maximum values of the adiabatic combustion pressure and temperature correspond to rich hydrogen cyanide mixtures.

Давление и температура адиабатического горения при постоянном объеме смесей синильной кислоты с воздухом, переменного состава, необходимые для характеристики их взрывной способности зависят от начального состава этих смесей; максимальные величины этих параметров достигаются у надстехиометрических смесей синильная кислота-воздух.

Datorită prezenţei acidului cianhidric pur sau în amestec cu aerul în instalaţii industriale se impune nu numai o etanşare deosebită a acestora, ci şi adoptarea unor măsuri de protecţie contra exploziilor la care aceste sisteme pot lua parte. Cunoaşterea presiunii şi a temperaturii dezvoltate de explozia lor într-o incintă închisă permite proiectarea şi realizarea unor instalaţii cu rezistenţă mecanică adecvată, respectiv realizarea unor dispozitive de siguranţă funcţionale.

O cale utilă de determinare a presiunii şi temperaturii adiabatice de explozie la volum constant o constituie calculul termodinamic al acestor mărimi, în ipoteza atingerii echilibrului termodinamic în cursul procesului exotermic desfăşurat în sistem (combustie sau descompunere a unui compus termodinamic instabil). Calculul acestor mărimi şi cel al compoziţiei de echilibru se pot realiza conform algoritmului şi programului de calcul descrise în lucrarea [1], aplicabile sistemelor în care la echilibru coexistă mai multe faze. În forma actuală, programul de calcul ia în consideraţie prezenţa la echilibru a maximum 15 specii, care provin de la amestecuri combustibile constituite din C, H, O şi N, aflate la diferite temperaturi, presiuni şi compoziţii iniţiale.

Utilizarea acestui program la determinarea presiunilor maxime de combustie adiabatică, la volum constant, a unor sisteme propenă—oxigen—azot a pus în evidenţă o concordanţă mai mult decît satisfăcătoare a valorilor calculate cu valorile măsurate în celule închise [2], la amestecuri avînd raportul de stoichiometrie constant şi apropiat de 1*. De asemenea, la amestecuri propenă-aer avînd $\varphi \leqq 1{,}3$, s-a observat alura similară a curbelor ce reprezintă presiunile maxime calculate pentru combustia adiabatică şi, respectiv, presiunile efective de explozie, măsurate în celule cu volum constant, de diferite forme şi mărimi, în funcţie de concentraţia în hidrocarbură [3].

În cazul sistemului acid cianhidric—aer, s-a folosit acest program de calcul la evaluarea presiunii şi temperaturii atinse în explozia adiabatică la volum constant a unor amestecuri cu compoziţie variabilă, cuprinsă între limita inferioară şi limita superioară de explozie (6—41 % vol. HCN [4]). Ţinînd seamă, însă, că acidul cianhidric este un compus termodinamic instabil ($\Delta fG° = 120{,}1$ kJ/mol)**, s-a aplicat programul de calcul menţionat şi unui sistem cu concentraţie în acid cianhidric superioară valorii de 41%, în care pot avea loc concomitent combustia şi descompu-

Chim. DOMNINA POPESCU şi fiz. BUJOR ALBU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. chim. DUMITRU OANCEA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.
Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

* Raportul de stoichiometrie φ pentru amestecul dintre un combustibil A şi un comburant B se defineşte ca:

$$\varphi = \frac{[A]/[B]}{([A]/[B])_{stoich.}}$$

iar $([A]/[B]_{stoich.}$ este dat de raportul coeficienţilor stoichiometrici ai componenţilor A şi B din ecuaţia de combustie la CO_2 şi H_2O.

** În această lucrare 1 cal = 4,186 J.

nerea explozivă a acidului cianhidric, respectiv și sistemului constituit din acid cianhidric pur.

Modul de calcul

Funcțiile termodinamice ale speciilor chimice considerate au fost preluate de lucrările [5—8].

Programul de calcul, scris în limbaj FORTRAN, a fost rulat pe un calculator Independent-100.

Rezultate și discuții

Un prim set de calcule ale compozițiilor de echilibru, presiunilor maxime și temperaturilor de combustie adiabatică a acidului cianhidric în aer, la volum constant, a fost făcut prin luarea în considerație a următoarelor specii: HCN, C (grafit), CO, CO_2, H_2O, O_2, N_2, H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, H, OH și O, folosite anterior în evaluarea parametrilor de combustie adiabatică ai unor sisteme hidrocarbură—aer. Conform restricțiilor impuse în programul de calcul, componenții avînd fracții molare la echilibru mai mici de 1.10^{-15} au fost neglijați; acesta este cazul hidrocarburilor cu doi sau mai mulți atomi de carbon, care nu mai apar printre produșii de combustie a amestecurilor acid cianhidric—aer cu $\varphi \leqslant 1{,}2$. În cadrul unei noi serii de calcule, s-au înlocuit, deci, C_2H_6, C_2H_4 și C_3H_8 cu oxizi ai azotului: N_2O, NO și NO_2.

Pentru procesul de descompunere a acidului cianhidric pur au fost luate în calcul șase specii: HCN, C (grafit), CH_4, N_2, H_2 și H.

Presiunile și temperaturile de combustie adiabatică, la volum constant, a unor amestecuri acid cianhidric—aer aflate la temperatura inițială de 298 K și presiunea inițială atmosferică, avînd concentrație de acid cianhidric variabilă ($\varphi = 0{,}6-1{,}6$), sînt reprezentate în figura 1, conform celor două seturi de calcule efectuate. Diferențele dintre cele două seturi de rezultate sînt mai mici de 2% și pot fi neglijate în raport cu erorile apărute prin folosirea a diferite seturi de valori ale parametrilor termodinamici inițiali.

Se observă că principalul factor care influențează valoarea presiunii și temperaturii de combustie adiabatică este concentrația în acid cianhidric. Ca și în cazul altor amestecuri combustibile (etenă—aer [9], propenă—aer [3]), valorile maxime ale presiunii și temperaturii de combustie adiabatică nu sînt observate

Tabelul 1

TEMPERATURILE ȘI PRESIUNILE FINALE DE COMBUSTIE ADIABATICĂ LA VOLUM CONSTANT, A UNOR AMESTECURI SUPRASTOICHIOMETRICE ACID CIANHIDRIC—AER, LA TEMPERATURA INIȚIALĂ DE 298 K ȘI PRESIUNEA INIȚIALĂ ATMOSFERICĂ

HCN, % vol.	21,19	35,00	50,00	100,00
φ	1,60	3,21	5,95	∞
T_f^V, K	2941	2625	2667	2770
P_f^V, atm	10,39	10,03	9,92	9,37

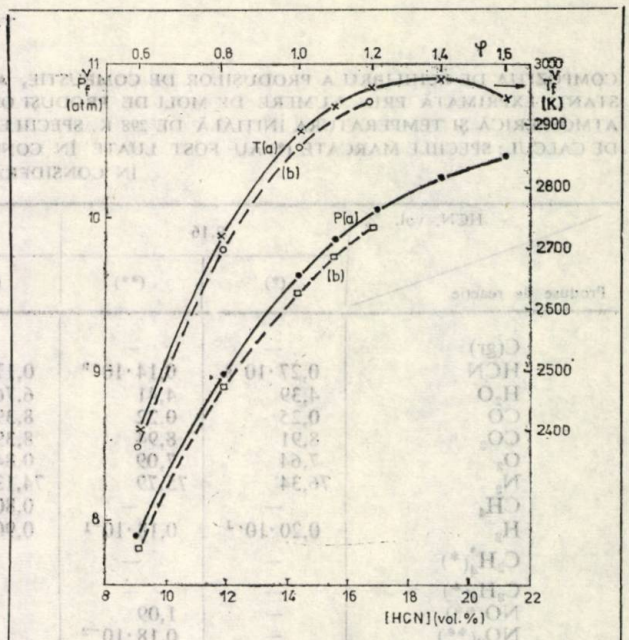


Fig. 1. Presiunile și temperaturile finale adiabatice de combustie, la volum constant, a acidului cianhidric în aer, la temperatura inițială de 298 K și presiunea inițială atmosferică:

a — calcul cu luarea în considerație a hidrocarburilor C_2—C_3. *b* — calcul cu luarea în considerație a oxizilor de azot.

la concentrația stoichiometrică corespunzătoare combustiei complete la CO_2 și H_2O (14,39%), ci la o concentrație de acid cianhidric superioară, plasată în domeniul amestecurilor „bogate". Creșterea în continuare a concentrației de acid cianhidric din amestec, pînă la valoarea de 50%, este însoțită de o scădere lentă a temperaturii de combustie, respectiv de o variație nesemnificativă a presiunii de combustie (tabelul 1).

Examinarea separată a descompunerii acidului cianhidric pur arată că la echilibru se ating presiunea de 9,4 atm și temperatura de 2 770 K. Compozițiile de echilibru calculate pentru cîteva amestecuri de acid cianhidric—aer sînt date în tabelul 2.

Concentrația compușilor majori ai combustiei variază destul de puțin în funcție de natura speciilor chimice luate în considerație, iar cantitățile de hidrocarburi C_2—C_3, respectiv de oxizi de azot, sînt scăzute. Curbele de variație a concentrațiilor principalilor produși de combustie, în funcție de compoziția inițială a amestecurilor de acid cianhidric—aer, sînt date în figura 2 (*a* și *b*), conform calculelor, în care nu au fost luați în considerație oxizii de azot. Se observă că atît la amestecul stoichiometric, cît și la amestecurile mai sărace în acid cianhidric, combustia nu este completă, astfel încît, alături de CO_2 și H_2O, apar CO și H_2, în concentrații din ce în ce mai ridicate, pe măsura creșterii raportului de stoichiometrie φ; la apropierea de limita superioară de explozie a acidului cianhidric în aer, se formează și cantități apreciabile de negru de fum (tabelul 2). Variația concentrației inițiale de acid cianhidric determină și variația fracției molare de echilibru a radicalilor liberi formați (fig. 2 b) atingînd valori totale maxime la amestecuri cu $\varphi = 1{,}0-1{,}1$; acestea

Tabelul 2

COMPOZIȚIA DE ECHILIBRU A PRODUȘILOR DE COMBUSTIE, ADIABATICĂ A ACIDULUI CIANHIDRIC CU AER, LA VOLUM CONSTANT, EXPRIMATĂ PRIN NUMERE DE MOLI DE PRODUȘI OBȚINUTE DIN 100 MOLI AMESTEC INIȚIAL, LA PRESIUNEA INIȚIALĂ ATMOSFERICĂ ȘI TEMPERATURA INIȚIALĂ DE 298 K. SPECIILE CHIMICE NEMARCATE AU FOST FOLOSITE ÎN AMBELE VARIANTE DE CALCUL; SPECIILE MARCATE (*) AU FOST LUATE ÎN CONSIDERAȚIE ÎN VARIANTA I; CELE MARCATE (**) AU FOST LUATE ÎN CONSIDERAȚIE ÎN VARIANTA II.

HCN, vol. % / Produse de reacție	9,16		16,78		35,00	50,00	100,00
	(*)	(**)	(*)	(**)			
C(gr)	—	—	—	—	5,13	25,71	94,98
HCN	$0{,}27 \cdot 10^{-9}$	$0{,}14 \cdot 10^{-9}$	$0{,}17 \cdot 10^{-5}$	$0{,}25 \cdot 10^{-5}$	2,57	3,29	5,01
H_2O	4,39	4,41	6,76	6,74	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$0{,}64 \cdot 10^{-5}$	—
CO	0,25	0,22	8,39	8,56	27,30	21,00	—
CO_2	8,91	8,94	8,39	8,22	$0{,}28 \cdot 10^{-4}$	$0{,}19 \cdot 10^{-4}$	—
O_2	7,64	7,09	0,84	0,63	$0{,}65 \cdot 10^{-11}$	—	—
N_2	76,34	75,79	74,13	73,74	67,57	62,86	47,50
CH_4	—	—	$0{,}80 \cdot 10^{-12}$	$0{,}70 \cdot 10^{-11}$	$0{,}14 \cdot 10^{-2}$	$0{,}28 \cdot 10^{-2}$	$0{,}10 \cdot 10^{-1}$
H_2	$0{,}20 \cdot 10^{-1}$	$0{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,90	0,97	15,93	22,95	46,66
C_2H_4(*)	—	—	—	—	$0{,}70 \cdot 10^{-4}$	$0{,}28 \cdot 10^{-3}$	—
C_3H_8(*)	—	—	—	—	—	—	—
NO(**)	—	1,09	—	0,77	—	—	—
NO_2(**)	—	$0{,}18 \cdot 10^{-2}$	—	$0{,}87 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
N_2O(**)	—	$0{,}12 \cdot 10^{-3}$	—	$0{,}70 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
H	$0{,}80 \cdot 10^{-2}$	$0{,}68 \cdot 10^{-2}$	0,42	0,41	0,57	0,80	1,64
OH	0,34	0,30	1,06	0,95	$0{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11 \cdot 10^{-4}$	—
O	$0{,}86 \cdot 10^{-1}$	$0{,}72 \cdot 10^{-1}$	0,29	0,23	$0{,}22 \cdot 10^{-6}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$	—

sînt, de obicei, considerate a fi amestecurile cu reactivitate maximă [9, 10], chiar dacă maximul temperaturii de combustie este deplasat spre concentrații mai mari ($\varphi = 1{,}4$).

Concluzii

Presiunea și temperatura maximă atinse prin combustia adiabatică, la volum constant, a acidului cianhidric cu aer, determinate cu ajutorul programului de calcul descris anterior [1], variază cu compoziția inițială a sistemului. Valorile extreme ale acestor mărimi sînt $P_f^V = 10{,}4$ atm și $T_f^V = 2\,975$ K, obținute pentru amestecuri suprastoichiometrice de acid cianhidric.

Descompunerea explozivă a acidului cianhidric pur, la presiunea inițială atmosferică și temperatura de 298 K, conduce, conform calculelor, la presiunea de 9,4 atm și temperatura de 2 770 K.

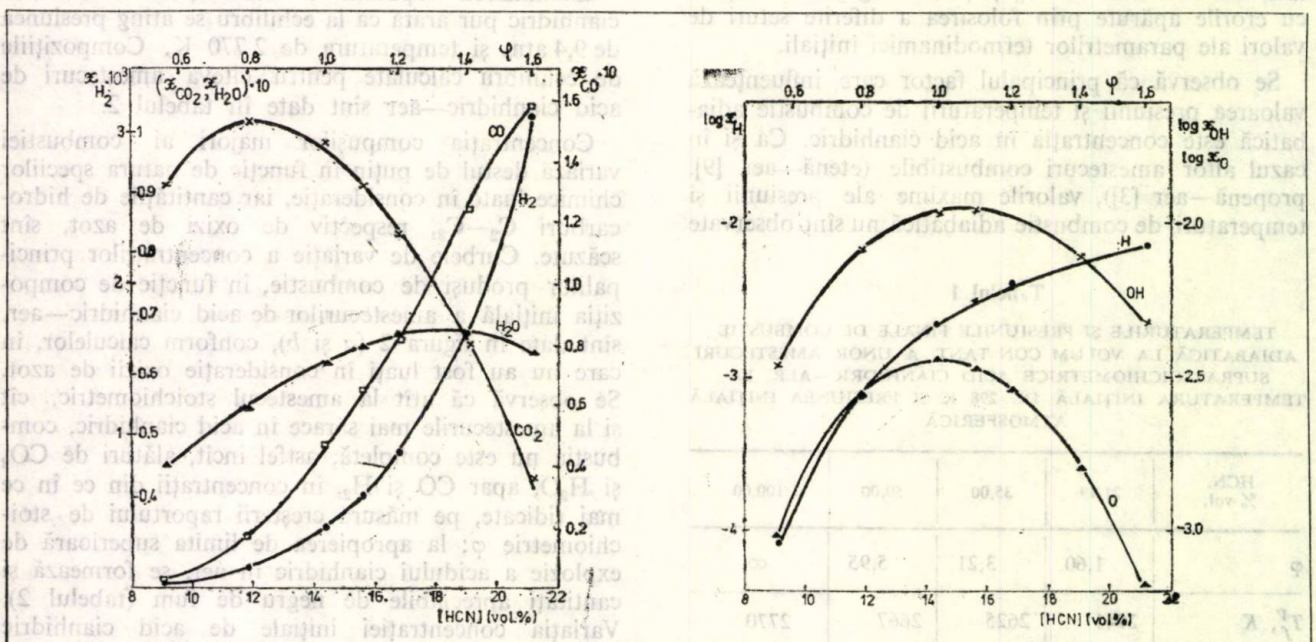


Fig. 2. Fracțiile molare de echilibru ale unor specii chimice formate în combustia adiabatică, la volum constant, a acidului cianhidric în aer, la temperatura inițială de 298 K și presiunea inițială atmosferică.

Aceste rezultate pot fi utilizate pentru caracterizarea periculozității unor amestecuri de acid cianhidric—aer, pe tot domeniul de concentrații cuprins între limita inferioară de explozie și 100%, respectiv pentru calculul vitezelor normale de combustie, pe baza măsurătorilor de presiune efectuate în cursul exploziilor în celule cu volum constant [11].

Bibliografie

1. GEANĂ, D., POPESCU, D., MIHAI, M. și ADOMNICĂ, L., Rev. Chim. (București), 36, nr. 8, 1985, p. 708
2. OANCEA, D., GOȘA, V., IONESCU, N. I. și POPESCU, D., Rev. Roumaine. Chim., 30, nr. 9—10, 1985, p. 767
3. POPESCU, D., GOȘA, V., IONESCU, N. I., OANCEA, D. și GEANĂ, D., Comunicare la Microsimpozionul ICECHIM, București, 1984.
4. * * * Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Ed., 7, J. Wiley & Sons, New York, 1978, p. 308.
5. STULL, D., WESTRUM, E. și SINKE, G., „The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", J. Wiley, New York, 1969 (Trad. în limba rusă, Izd. Mir, Moscova, 1971).
6. BARIN, I. și KNACKE, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag, Berlin, 1973.
7. BARIN, I., KNACKE, O și KUBASCHEWSKI, O., ibid. Suppl., Springer Verlag, Berlin, 1977.
8. NIAC, G., VOICULESCU, V., BÂLDEA, I. și PREDA, M., „Formule tabele, probleme de chimie fizică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
9. CRESCITELLI, S., RUSSO, G. și TUFANO, V., Riv. Combust., 31, nr. 7—8, 1977, p. 223
10. SEN, A. și LUDFORD, G., Proc. of the XIX-th Symp. (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1982, p. 267.
11. LEWIS, B. și von ELBE, G., „Combustion, Flames and Explosions of Gases" Academic Press, New York, 1961.

Intrat în redacție: 29.V.1985

recenzii

* * * Americium und Curium Chemistry and Technology, **Chimia și tehnologia americiului și curiului.** Ed. N. M. Edelstein, J. D. Navratil și W. W. Schulz, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985, 340 pag.

Între 16 și 21 decembrie 1984, a avut loc la Honolulu, în Hawai, un Congres internațional de chimie la care s-a discutat chimia și tehnologia americiului și a curiului marcîndu-se trecerea a 40 de ani de la descoperirea celor două elemente de către Seaborg, James, Morgan și Ghiorso, în 1944, în cadrul Laboratorului de Metalurgie (actualmente Argonne Nationale Laboratory) al Universității din Chicago (S.U.A.). Lucrările prezentate la congres și incluse în volum prezintă atît aspectele istorice ale tematicii, cît și perspectivele de utilizare a elementelor avînd numerele de ordine 95 și 96 în sistemul periodic al elementelor. Recunoașterea în iulie 1944 a faptului că cele două elemente necunoscute, avînd numerele atomice 95 și 96, trebuie să fie membri ai familiei actinoidelor, a deschis drumul către identificarea lor chimică, prin urmărirea sintezei lor nucleare. Denumirile de americiu și curiu au fost sugerate la ședința anuală a Societății de Chimie Americane (ACS) din aprilie 1946. Cartea se bucură de colaborarea lui Seaborg, care în 1951 a primit, împreună cu McMillan, premiul Nobel pentru chimie, pentru descoperirile din domeniul chimiei elementelor transuranice. Referatul de deschidere a congresului prezentat de Glenn T. Seaborg privind a 40-a aniversare a descoperirii americiului și curiului este deosebit de interesant și atractiv pentru datele pe care le conține, precum și pentru evocările emoționante ale unor lucrări de pionierat efectuate acum patru decenii. Cartea conține lucrări semnate de autori din S.U.A., R. F. Germania, U.R.S.S., Franța și Japonia. Cele patru capitole ale cărții, reprezentînd cele patru secțiuni în cadrul cărora s-au desfășurat lucrările congresului, se referă la o serie de proprietăți fizico-chimice, structură electronică, chimie analitică etc.

Primul capitol al cărții, referindu-se la aspectele istorice și generale ale problemei, conține, pe lîngă referatul lui Seaborg, impresiile lui Ghiorso și împrejurările care au condus la realizarea în bune condiții a programului de lucru experimental. Este prezentată, de asemenea, separarea americiului în cantități de grame, cercetările efectuate în Institutul European pentru Elementele Transuranice și frontierele chimiei americiului și curiului.

Cel de-al doilea capitol se referă la chimia soluțiilor celor două elemente și metodele analitice, cum ar fi determinarea lor coulombmetrică și prepararea soluțiilor de referință, stabilitatea americiului (V) și a americiului (VI) în mediu nitric, studiul radiopolarografic al Am și Cm, precum și metode de titrare a americiului.

A treia parte a cărții se referă la structura electronică și termodinamica elementelor, cum ar fi structura electronică a curiului neutru sau monoionizat, relații omoloage între metalele transplutonice și cele ale pămînturilor rare, sistematizarea termodinamică a oxizilor de americiu, curiu și ai elementelor vecine, prepararea și proprietățile unor compuși de curiu, proprietățile electronice și magnetice ale americiului și curiului, delocalizarea electronilor 5f în americiul metalic sub presiune, prepararea, caracterizarea și constanta produsului de solubilitate a $AmOHCO_3$.

Ce-a de-a patra și ultima parte a cărții, conține studii privind interacțiile nucleare, influența celor două elemente asupra mediului înconjurător, separarea elementelor 95 și 96, și alte aspecte tehnologice, cum ar fi: reacțiile ionilor grei cu țintele de curiu, sinteza nuclizilor transuranici prin interacția dintre ^{16}O cu ^{238}U, studiul în cadrul Universității Tohoku (Japonia) a producerii elementelor transuranice, studiul geochimic al americiului și plutoniului în solul japonez ca urmare a lansării celor două bombe la Hiroșima și Nagasaki, producerea și recuperarea americiului-241, producerea izotopilor americiului în Franța, prepararea americiului în cantități de zeci de grame.

Cartea prezentată constituie o lucrare definitorie privind chimia și tehnologia americiului și a curiului și face parte din seria de volume referindu-se la chimia elementelor din blocul f, constituind o excelentă introducere în cercetarea modernă a chimiei celor două elemente. Volumul se adresează cercetătorilor de strictă specialitate din domeniu, dar poate fi parcurs, de asemenea, cu deosebită plăcere și satisfacție pentru tehnicile experimentale utilizate și concluziile teoretice prezentate, de orice chimist fizician cu multiple cunoștințe din chimia anorganică și analitică.

D. I. MARCHIDAN

EUGEN PINCOVSCHI
EMIL PĂTRAȘCU

Parametrii cinetici ai procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu în medii amoniacale

C.Z.: 661.846.23:66.065.2

Sînt prezentate condițiile de obținere a hidroxidului de magneziu cristalin, în medii amoniacale, în regim staționar, pentru varianta nitrică. Utilizînd funcția de distribuție caracteristică cristalizoarelor continue cu agitare perfectă, se determină principalii parametri cinetici ai procesului, cum sînt: vitezele de nucleație și de creștere a cristalelor, ordinul cinetic total, ordinele cinetice parțiale, constantele cinetice totale și parțiale, timpul optim de staționare, în condițiile realizării unor grade de transformare ridicată a reactanților.

The paper presents the manufacturing conditions of the crystalline magnesium hydroxyde in ammonia media, in a steady-state regime for the nitrate variant. By the use of the distribution function characteristic to the continuous crystallizer with perfect agitation, the main kinetic parameters of the process are determined as for instance: the nucleation and growth rates of the crystals, the total kinetic order, the partial kinetic orders, the total and partial kinetic constants, the optimum steady-state time under the conditions of performing high conversion degrees of the reactants.

Представлены условия получения кристаллической гидроокиси магния в аммиачной среде, в стационарном режиме, для азотного варианта. Используя функцию распределения, характерную для непрерывных кристаллизаторов с идеальным перемешиванием определялись главные кинетические параметры процесса, такие как: скорости нуклеации и роста кристаллов, общий кинетический порядок, частные кинетические порядки, общие и частные кинетические константы, оптимальное время стационирования в условиях достижения повышенной степени превращения реактантов.

Obținerea hidroxidului de magneziu reprezintă una dintre etapele importante ale procesului de fabricare a oxidului de magneziu, modul de obținere a acestuia putînd influența atît puritatea, cît și caracteristicile structurale ale acestuia [1, 2].

S-a impus studierea condițiilor de precipitare a hidroxidului de magneziu în medii amoniacale, pentru a se putea stabili condițiile optime de obținere a acestuia din dolomită, concomitent cu azotatul de amoniu, prin varianta nitrică [3, 8]. În urma atacului dolomitei cu acid azotic, rezultă o soluție ce conține, pe lîngă azotat de amoniu, care se recirculă în sistem, azotat de magneziu și de calciu. Într-o primă etapă, precipită în mediul amoniacal hidroxid de magneziu, rezultînd concomitent și azotat de amoniu. În etapa ulterioară, prin precipitare carboamoniacală [4—6], rezultă carbonat de calciu și azotat de amoniu. Azotatul de amoniu rezultat în ambele etape și cel recirculat, ca soluție de 60—65%, sînt prelucrate în continuare, în condiții similare cu cele utilizate în cazul procedeului direct de obținere a acestuia din amoniac și acid azotic.

Faza-cheie a procesului de obținere a oxidului de magneziu prin atacul nitric al dolomitei o constituie precipitarea hidroxidului de magneziu. Precipitatul trebuie să fie bine definit din punct de vedere cristalografic, cu caracteristici de filtrare și spălare corespunzătoare, condiții absolut necesare pentru transpunerea la scară industrială a procesului.

Principalele dificultăți legate de obținerea hidroxidului de magneziu se datoresc tendinței acestuia de a forma precipitate amorfe și cu structură nedefinită. Din soluții puternic suprasaturate precipită un coloid gelationos, greu filtrabil [7]. În cazul precipitării hidroxidului de magneziu în medii amoniacale, aceste neajunsuri sînt amplificate de tendința de solubilizare a hidroxidului de amoniu, prin deplasarea echilibrului procesului de precipitare în sensul formării sărurilor de magneziu solubile [13]. Solubilizarea este favorizată și de faptul că precipitatul primar de hidroxid de magneziu este termodinamic instabil, procesul de stabilizare necesitînd o anumită perioadă de maturare [9, 10, 18, 19].

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. EMIL PĂTRAȘCU, ICECHIM — București.

Cercetările legate de procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu au pus în evidență apariția, în etapa inițială, a unor agregate de microparticule primare (circa 100 Å), fapt care se resfrînge nefavorabil asupra procesului de formare a agregatelor secundare [11], observîndu-se tendința acestora de a se constitui în formațiuni amorfe de dimensiuni reduse (de ordinul micronilor sau al zecilor de microni), avînd un volum aparent relativ mare, datorită apei adsorbite la suprafața particulelor sau reținute în însăși rețeaua hidroxidului de magneziu [10]. Aceste procese sînt sensibil influențate de temperatură și *p*H-ul mediului de reacție, precum și de natura și concentrația reactanților [15, 16].

Se pune, așadar, problema stabilirii condițiilor de obținere a unui precipitat de hidroxid de magneziu cu caracteristici fizico-structurale corespunzătoare prelucrării ulterioare a acestuia în oxid de magneziu, utilizînd precipitarea în medii amoniacale.

Stabilirea condițiilor experimentale

Precipitarea hidroxidului de magneziu în medii amoniacale decurge conform reacției ionice:

$$Mg^{2+} + 2(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \quad (1)$$

Scăderea concentrației ionilor hidroxil (deci, și a randamentului de precipitare) poate fi compensată printr-o barbotare intensă a amoniacului în mediu de reacție, fapt ce determină deplasarea spre dreapta a echilibrului:

$$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

În consecință, precipitarea hidroxidului de magneziu cu amoniac gazos va fi cu atît mai avansată, cu cît procesul de transfer de masă al amoniacului în mediul de reacție va fi mai intens. Concomitent se îmbunătățesc și condițiile de separare a ionilor de magneziu de ionii de calciu prezenți în soluție, dat fiind faptul că bazicitatea hidroxizilor scade în ordinea $Ca(OH)_2 > Mg(OH)_2$.

O altă condiție importantă privind modul de conducere a procesului de precipitare derivă din constatarea că nucleația omogenă joacă un rol neesențial în procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu, determinată fiind nucleația secundară. În absența germenilor de cristalizare, nucleația devine măsurabilă la suprasaturații relativ mari ($S \approx 4$) [12], fiind, totodată, greu de controlat. Or, șansa de a obține cristale bine formate, cu grad de cristalinitate ridicat, rezidă în asigurarea condițiilor de precipitare a hidroxidului de magneziu la valori suficient de mici ale suprasaturației. Asemenea condiții pot fi realizate prin conducerea procesului de precipitare în regim staționar, într-un reactor cu funcționare continuă, ce permite varierea în limite largi și, totodată, un control riguros al timpului de staționare a reactanților în zona de reacție.

A fost pus în evidență intervalul optim de concentrații ale speciilor ionice, la care se asigură atît un grad ridicat de utilizare a reactanților, cît și o calitate corespunzătoare a precipitatului de hidroxid de magneziu. Depășirea acestor limite (1,3—1,8M) creează condiții de precipitare la suprasaturații relativ mari, mai greu de controlat, existînd în același timp pericolul formării unor cristale cu caracteristici inferioare. Scăderea concentrației sărurilor, deși favorabilă sub aspectul calității precipitatului, determină micșorarea productivității instalației industriale.

S-a stabilit, de asemenea, că *p*H-ul mediu de reacție joacă un rol esențial în ansamblul condițiilor de precipitare, acesta fiind menținut în intervalul 9,3—9,6 [3,4].

Calitatea precipitatului depinde, în mare măsură, de temperatură. Rezultatele cele mai bune au fost obținute în intervalul 80—90°C, la care se realizează și viteze de reacție accesibile din punct de vedere practic.

Pentru experimentări s-a utilizat o soluție care conține azotat de magneziu și azotat de amoniu, care se recirculă în sistem, în raport molar 1 : 2, respectiv 259 g/l azotat de magneziu și 280 g/l azotat de amoniu. Alimentarea reactorului s-a realizat continuu, sub agitare, pe la partea superioară, evacuarea suspensiei avînd loc, de asemenea, continuu, pe la partea inferioară [8]. Introducerea amoniacului s-a realizat printr-un barbotor inelar, amplasat la partea inferioară a reactorului, asigurîndu-se o dispersie avansată a acestuia în masa de reacție. Debitul de alimentare a fost astfel reglat, încît să se mențină continuu în reactor 1 100 cm^3 suspensie, la timpi de staționare de 30, 40, 50 și 60 min., sub un exces de amoniac de 20% față de cantitatea teoretică. Regimul staționar a fost considerat atins după circa 9—10 timpi de staționare, moment după care probele evacuate au fost supuse analizelor chimice și granulometrice. Pentru analiza granulometrică s-a utilizat o balanță de sedimentare tip Sartorius. Gradul de cristalinitate al precipitatului obținut a fost determinat prin analiză roentgenografică.

Determinarea parametrilor cinetici

Condițiile în care a fost condus procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu (regim staționar, amestecare cvasi-perfectă), cu realizarea unui grad de cristalinitate al precipitatului ridicat, cu aglomerabilitate redusă, justifică adoptarea, pentru determinarea parametrilor cinetici, a funcției de distribuție dedusă din modelul cristalizorului continuu cu amestecare perfectă [14]:

$$n = n^\circ \exp(-L/G\tau) \quad (3)$$

în care

„n" reprezintă numărul de particule; n°/ml·μm;
n° — numărul de nuclee (germeni de cristalizare cu dimensiunea tinzînd către zero), n°/ml.μm;
L — lungimea particulei, μm;
τ — timpul de staționare a particulelor în reactor, min;
G — viteza de creștere a particulelor, μm/min.

Reprezentarea funcției de distribuție în coordonatele $\ln n - L$ pentru un anumit timp de staționare (fig. 1) permite determinarea vitezei de creștere a cristalelor G, la o anumită valoare a suprasaturației.

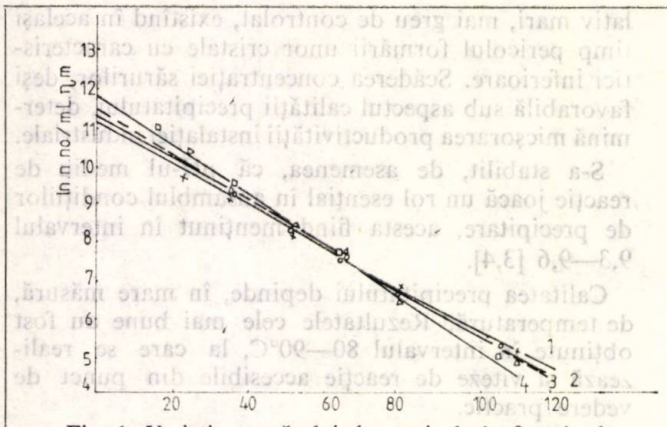


Fig. 1. Variaţia numărului de particule în funcţie de dimensiunea medie, la diferiţi timpi de staţionare: *1* — 60′; *2* — 50′; *3* — 40′; *4* — 30′.

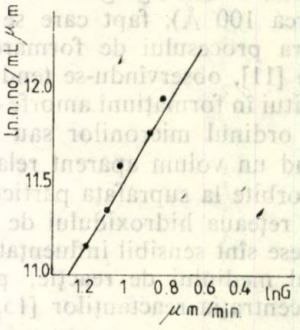


Fig. 2. Variaţia ln $n°$ funcţie de ln G. Determinarea ordinului cinetic al procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu şi a constantei de viteză.

Datele necesare reprezentării funcţiei (3) sînt prezentate în tabelul 1. Acestea au fost deduse din relaţia de bilanţ:

$$\beta_i \cdot g_s \cdot 10^{-2} = n_i \cdot \rho_a \cdot \overline{L}_i^3 \cdot \Delta L_i \qquad (4)$$

în care:

β_i este fracţiunea granulometrică a particulelor „i”%;
g_s — concentraţia suspensiei de hidroxid de magneziu, g/l;
ρ_a — densitatea aparentă a precipitatului de hidroxid de magneziu, g/l;
$\overline{L}_i$ — dimensiunea medie a particulei, μm;
ΔL_i — diferenţa dintre dimensiunile extreme ale particulelor mediate, μm;

Valorile lui g_s la timpii de staţionare experimentaţi: 30, 40, 50 şi 60 min, sînt, respectiv 92,7; 93,6; 94,4 şi 92,5 g/l. Valoarea medie a lui ρ_a, determinată picnometric, este de 2,380 g/l, valoare apropiată de cea obţinută de alţi autori [5, 9].

Din reprezentarea funcţiei (1) în coordonate ln n — — L, se constată abateri de la linearitate în domeniul particulelor mici (sub 10 μm), fapt ce poate fi atribuit geometriei instabile a agregatelor cristaline mici, metodele de determinare utilizate pierzîndu-şi, în aceste condiţii, din precizie.

Corelaţia dintre viteza de nucleaţie şi viteza de creştere a germenilor, la o valoare dată a suprasaturaţiei, respectiv pentru un anumit timp de staţionare în reactor, este dată de funcţia [14]:

$$J = n^{\circ} G \qquad (5)$$

în care J reprezintă viteza de nucleaţie, în n° $ml^{-1} \cdot min^{-1}$. Rezultă că fiecărei curbe din figura 1 îi corespunde un grup de valori $n°$, G şi J cu ajutorul cărora poate fi definit ordinul cinetic i al procesului, conform relaţiei [14]:

$$n^{\circ} = K_N G^{i-1} \qquad (6)$$

în care K_N are semnificaţia unei constante de viteză

Tabelul 1

DISTRIBUŢIA GRANULOMETRICĂ A PARTICULELOR DE $Mg(OH)_2$ LA DIVERŞI TIMPI DE STAŢIONARE: 30, 40, 50 ŞI 60 MIN

Nr. crt.	Intervalul granulometric, μm	$\overline{L}_i$, μm	ΔL_i, μm	β_i, %				$n_i \cdot 10^{-3}$, $n^0 \cdot \mu m^{-1} \cdot ml^{-1}$			
				30′	40′	50′	60′	30′	40′	50′	60′
1	+110	—	—	—	—	2,51	5,3	—	—	—	—
2	+110 +90	100	20	—	7,8	9,7	14,4	—	—	0,19	2,83
3	−90 +71	80	19	8,9	13,5	18,7	22,7	0,356	0,55	0,77	0,92
4	−71 +56	64	15	18,2	19,4	20,65	22,1	1,8	1,96	2,10	2,22
5	−56 +40	48	16	24,2	23,1	21,52	18,6	5,32	5,17	4,86	4,13
6	−40 +20	30	20	25,0	21,8	18,21	13,8	18,03	16,01	13,49	10,05
7	−20 +10	15	10	11,3	4,1	2,52	3,1	130,15	45,57	29,75	10,78
8	−10 0	5	10	12,4	10,3	6,20	—	—	—	468,2	

Prin reprezentarea grafică a relației (6) în coordonatele $\ln n^\circ - \ln G$ se obțin valorile ordinului cinetic i și ale constantei de viteză K_N (fig. 2).

Ordinul cinetic i este o măsură indirectă a influenței suprasaturației asupra vitezei de nucleație J, respectiv a vitezei de creștere a cristalelor G. Pornind de la relațiile primare de definire a vitezei de nucleație și de creștere a germenilor cristalini [14], rezultă:

$$J = K_J \cdot S^{u_J} \tag{7}$$

și:

$$G = K_a \cdot S^{u_G} \tag{8}$$

în care u_J și u_G reprezintă ordinele cinetice ale proceselor de nucleație și de creștere a germenilor K_J și K_G fiind constante.

Corelînd relațiile (7) și (8) rezultă succesiv:

$$J = K_J \frac{G}{K_G}^{u_J/u_a} = K_N \cdot G^{u_J/u_G} = k_N \cdot G^i \tag{9}$$

Din aceeași relație se obține:

$$J/G = \frac{K_J}{K_G} \cdot S^{u_J - u_G} = K_N \cdot S^{u_G(i-1)} \tag{10}$$

Pentru determinarea suprasaturației sistemului a fost utilizată metodologia prezentată în lucrarea [11].

Reprezentarea relației (10) în coordonatele $\ln J/G - \ln S$ permite determinarea ordinelor cinetice u_J și u_G, precum și a constantelor K_J și K_G (fig. 3).

Parametrii cinetici ai procesului, determinați pe baza relațiilor (5) — (10), sînt prezentate în tabelul 2. Din datele prezentate rezultă că atît viteza de nucleație, cît și viteza de creștere a cristalelor scad cu creșterea timpului de contact (respectiv cu scăderea suprasaturației). Faptul că scăderea relativă a vitezei de creștere a particulelor este inferioară celei de nucleație explică influența favorabilă pe care creșterea timpului de staționare o are asupra distribuției granulometrice a particulelor. Totodată, cu creșterea timpului de staționare, randamentul de precipitare a hidroxidului de magneziu crește (fig. 4).

Deși prezintă efecte favorabile asupra granulometriei și randamentului de precipitare, mărirea excesivă a timpului de staționare nu este avantajoasă, deoarece aceasta determină micșorarea corespunzătoare a productivității cristalizorului.

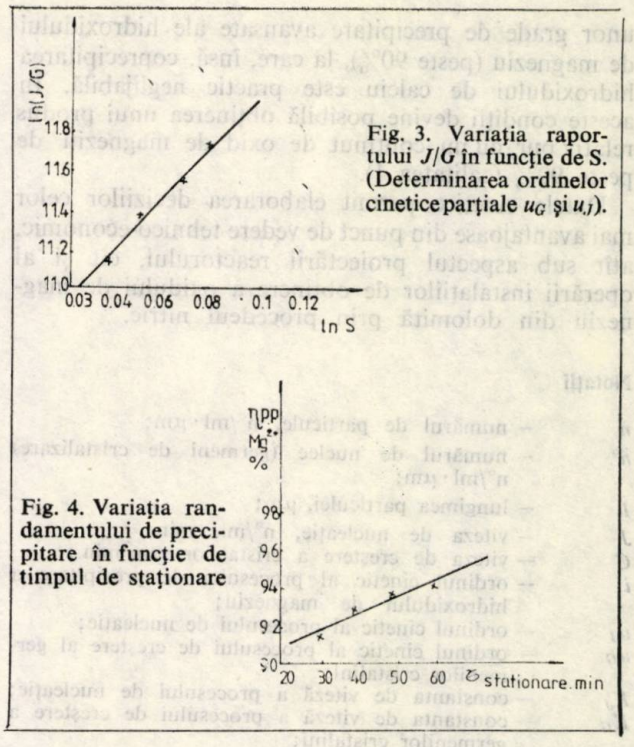


Fig. 3. Variația raportului J/G în funcție de S. (Determinarea ordinelor cinetice parțiale u_G și u_J).

Fig. 4. Variația randamentului de precipitare în funcție de timpul de staționare

În consecință, timpul de staționare trebuie astfel ales încît să se asigure o corelare judicioasă a optimului tehnologic cu cel economic. În cazul considerat, acest timp este de aproximativ 50 min.

În consens cu cele menționate, se poate aprecia că valoarea ridicată a ordinului cinetic parțial n_J în comparație cu cea a ordinului cinetic n_G arată că operarea precipitării hidroxidului de magneziu la suprasaturații mari (respectiv timpi de staționare mici) prezintă pericolul formării unor particule de dimensiuni reduse, greu filtrabile.

Concluzii

Studiul precipitării hidroxidului de magneziu în medii amoniacale, în prezența azotatului de amoniu recirculat, a pus în evidență posibilitatea obținerii unui produs bine definit din punct de vedere structural, practic cristalin, cu o distribuție granulometrică avantajoasă.

Prin intensificarea procesului de transfer a amoniacului în faza lichidă, s-au putut realiza valori ale pH-ului suficient de mari (9,3—9,6) pentru obținerea

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI AI PROCESULUI DE PRECIPITARE $Mg(OH)_2$

Nr. crt.	τ, min	$n^0 \cdot 10^{-4}$, n^0/ml·μm	$J \cdot 10^{-4}$, n^0/ml·min	G, μm/min	S	η_{ppc}, Mg^{2+}, %	i	u_J	u_G	$K_N \cdot 10^{-5}$	$K_J \cdot 10^{-5}$	K_G	$K_N \cdot 10^{-5}$
1	30	13,46	6,83	0,505	1,121	91,3							
2	40	9,30	3,86	0,413	1,087	92,2							
							2,67	16,60	6,22	4,166	0,103	0,25	0,414
3	50	7,53	2,64	0,348	1,073	93,0							
4	60	6,05	1,89	0,314	1,038	93,8							

unor grade de precipitare avansate ale hidroxidului de magneziu (peste 90%), la care, însă, coprecipitarea hidroxidului de calciu este practic neglijabilă. În aceste condiţii devine posibilă obţinerea unui produs relativ pur, cu un conţinut de oxid de magneziu de peste 99% (calitatea I).

Datele cinetice permit elaborarea deciziilor celor mai avantajoase din punct de vedere tehnico-economic, atît sub aspectul proiectării reactorului, cît şi al operării instalaţiilor de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită prin procedeul nitric.

Notaţii

n — numărul de particule, n°/ml · μm;
n° — numărul de nuclee (germeni de cristalizare) n°/ml · μm;
L — lungimea particulei, μm;
J — viteza de nucleaţie, n°/ml. min;
G — viteza de creştere a cristalelor, μm/min.;
i — ordinul cinetic al procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu;
u_J — ordinul cinetic al procesului de nucleaţie;
u_G — ordinul cinetic al procesului de creştere al germenilor cristalini;
K_J — constanta de viteză a procesului de nucleaţie;
K_G — constanta de viteză a procesului de creştere a germenilor cristalini;
K_N, K_N — constante cinetice;
τ — timpul de staţionare în reactor, min;
S — suprasaturaţia;
g_s — concentraţia suspensiei de hidroxid de magneziu, g/l.

Bibliografie

1. DEBSKA-HORECKA, A., PUKAS, T. şi STRONSKI, I. J. Radioanal. Chem., 13, 1973, p. 21.
2. WEBSTER, F. W. şi WHITE, A. D. J. Crystal Growth, nr. 5, 1969, p. 167
3. * * * Brevet R.S.R., nr. 65735, 1977
4. * * * Brevet R.S.R., nr. 73646, 1980
5. FILIPESCU, L., CREŢU, M., MOCIOI, M. şi ZAHARIA, A., „Rev. Chim" (Bucureşti), 32, 1981, p. 347
6. PACKTER, A., J. Chem. Soc., 1968, p. 859
7. LIU, T. S. şi NANCOLLAS, H. G., Desalination, 12; 1973; 75
8. PĂTRAŞCU, E. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 31, 1986 p. 223
9. Chalyi, V. P. Zhur., Neorg. Khim. 10 1965, p. 265
10. CHALYI, V. P., ROZHENKO, S. P. şi MAKAROVA, Z. Y., Ukr. Khim. Zhurn. 28, 1962, p. 915.
11. SOEHNEL, O. şi MARECEK, J. „Kristall Techn., 13, nr. 3, 1978, p. 253
12. KLEIN, D. H., SMITH, M. D. şi DRIY, J. A. Talanta, 14, 1967, p. 937
13. NENIŢESCU, C. S., „Chimie Generală", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
14. RANDOLPH, A. D. şi LARSON, M. A. „Theory of Particulate Processes", Academic Press, New York, 1971.
15. DABIR, B., PETERS, R. W. şi STEVENS, J. D. Ind. Eng. Chem. Fundam.; 21, 1982, p. 298
16. PHILLIPS, V. A., KOLBE, J. L. şi OPPENHAUSER, H. J. J. Cryst. Growth. 41, 1977, p. 235.
17. JUZASZEK, P. şi LARSON, M. A. AIChEJ, 23, 1977, p. 460.
18. GJALDBACK, J. K.„Z. Anorg. Allgem. Chem." 144, 1925, p. 269
19. MULLIN, J. W. şi SOEHNEL, O. Chem. Eng. Sci. 32, 1977, p. 683

Intrat în redacţie: 26.XII.1985

recenzii

E. G. JÄGER şi K. SCHÖNE: Elektrolytgleichgewichte und Elektrochimie. **Echilibre de electroliţi şi electrochimie.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, 308 pag.

Cartea reprezintă un îndreptar de lucrări practice şi face parte dintr-o amplă culegere de manuale de chimie („Lehrwerk Chemie") pentru învăţămîntul superior din R. D .Germană şi poate servi drept ghid pentru lucrări practice şi pentru pregătirea seminarelor şi studiul individual. În acest scop, fiecare paragraf conţine numeroase întrebări de control şi probleme, rezolvarea cărora stimulează în mod activ însuşirea materialului. Se tratează, în primul rînd, caracterizarea echilibrelor de electroliţi în soluţii apoase. Fără a neglija sau diminua rolul metodelor chimice clasice de analiză, se pune un accent deosebit pe folosirea echilibrelor de electroliţi în analiza cantitativă.

Pentru a înlesni alegerea metodelor de analiză potrivite, în partea introductivă a lucrării este inclus un tabel cu metodele de analiză folosite pentru determinarea cantitativă a diferitelor elemente.

Autorii au respectat principiul tradiţional de clasificare a echilibrelor electrochimice şi echilibre redox, protolitice, cu formare de complecşi, de precipitare, extracţie şi schimb ionic, fapt reflectat de succesiunea capitolelor.

În primul capitol, întitulat „Bazele electrochimice ale echilibrelor de electroliţi", sînt tratate conductibilitatea soluţiilor de electroliţi, tensiunea celulei galvanice, fazele proceselor electrochimice; se descriu diferite elemente galvanice şi se caracterizează principalele metode electroanalitice, ca: polarografia, titrările voltametrice şi coulometria.

În capitolul al 2-lea sînt descrise echilibrele de oxido-reducere şi tratarea lor cantitativă; se discută influenţa diferiţilor factori, ca *p*H-ul, echilibrele protolitice, de solubilitate şi de formare de complecşi asupra potenţialului de electrod; se prezintă principalele metode de titrare redox, ca manganometria, iodometria, bromatometria, iodatometria sau cerimetria şi metodele potenţiometrică sau vizuală de indicare a punctului final.

Echilibrele acido-bazice constituie subiectul capitolului următor, împărţit, la rîndul său, în paragrafe referitoare la bazele concepţiei lui Brönsted despre acizi şi baze, tratarea cantitativă a echilibrelor protolitice, constantele de aciditate şi bazicitate, soluţiile tampon, indicatorii de *p*H, titrările acido-bazice, metodele de dezagregare prin topire. Capitolul al 4-lea este consacrat echilibrelor de complecşi; se discută aspectele generale, determinarea compoziţiei şi a constantei de stabilitate a unui complex, rolul combinaţiilor complexe în analiza chimică şi complexometria. Echilibrele de precipitare formează obiectul capitolului al 5-lea în care se analizează natura fenomenelor de precipitare şi de dizolvare, caracterizarea lor cantitativă, influenţa echilibrelor paralele asupra solubilităţii ; urmează descrierea diferitelor tehnici de lucru în analiza gravimetrică, utilizarea în gravimetrie a electroliţilor greu solubili, a separărilor gravimetrice şi a titrărilor argentometrice. Capitolul al 6-lea se referă la echilibrele de extracţie, materialul fiind grupat în trei subcapitole: probleme generale, determinarea coeficienţilor de repartiţie şi extracţie cu interacţiune chimică. Capitolul al 7-lea este dedicat echilibrelor de schimb ionic; după expunerea noţiunilor de bază, se descrie determinarea capacităţii de schimb, metodele de caracterizare a echilibrelor de schimb şi utilizările tehnice şi analitice ale schimbului de ioni. Ultimul capitol este întitulat „Aplicarea echilibrelor chimice în analiza cantitativă a produselor tehnice şi naturale" şi, pe lîngă unele considerente generale, cuprinde date despre analiza aliajelor de aluminiu şi de cupru, analiza oţelurilor, a zgurelor de la turnătorii şi cuptoare înalte, a sticlei şi a calcarului. Volumul se încheie cu o serie de tabele cu constante fizico-chimice şi cu un index de subiecte.

Lucrarea prezentată constituie un instrument util pentru cei ce lucrează în învăţămîntul superior de specialitate şi poate fi recomandată atît cadrelor didactice, cît şi studenţilor din acest domeniu.

TAMARA AMBRUŞ

MIHAI TALABĂ
NICOLAE AELENEI
CAROLINA HAGIU
ANA TALABĂ

Procesul de obţinere a nitrofosfaţilor

II. Efectul termic global al procesului de dezagregare şi căldurile specifice ale soluţiilor reale

C.Z.: 661.63:66.092

S-au determinat căldurile specifice ale unor soluţii reale din sistemul $HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A_1''$ — corespunzătoare primelor trei faze ale procesului industrial de obţinere a nitrofosfaţilor. Valorile obţinute se încadrează satisfăcător între valorile obţinute pentru soluţiile sintetice corespunzătoare. De asemenea, s-a determinat efectul termic pentru procesul de dezagregare a materiilor prime fosfatice cu soluţie de acid azotic în amestec cu acid de spălare. Valorile variază — în funcţie de compoziţia soluţiei de dezagregare şi de raportul soluţie/solid luat în lucru; efectul termic de reacţie creşte atît cu creşterea procentului de HNO_3 în soluţia iniţială, cît şi cu creşterea raportului soluţie/solid.

The specific heat of some real solutions from the system $HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A_1''$ was determined corresponding to the first three phases of the commercial process of nitrophosphates manufacturing. The values thus obtained agree with the values obtained for the corresponding synthetic solutions. The thermal effect for the disintegration process of the phosphate raw materials with a nitric acid solution mixed with a washing acid was also determined. The values change with respect to the composition of the disintegrating solution and to the considered solution/solid ratio the thermal effect of the reaction grows together with the HNO_3 percentage in the initial solution and with the growth of the solution/solid ratio.

Были определены удельные теплоты некоторых реальных растворов системы $HNO_3 + H_2PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A_1''$, соответствующих первых трех фаз промышленного процесса получения нитрофосфатов. Полученные значения укладываются удовлетворительно в области значений, полученных для соответствующих синтетических растворов. Определялся также термический эффект процесса разложения фосфатного сырья раствором азотной кислоты в смеси с кислотой промывания. Значения варьируют в зависимости от состава раствора разложения и соотношения раствор/твердое тело; тепловой эффект реакции растет как с ростом процента HNO_3 в начальном растворе, так и с увеличением соотношения раствор/твердое тело.

Soluţiile fosfonitrice reale, obţinute prin dezagregarea nitrică a materiilor prime fosfatice, corespund sistemului:

$$[HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A'']_{(l)}$$

A'' reprezentînd „impurităţile", respectiv speciile chimice aflate, obişnuit, în proporţie de sub 1%, şi anume:

$$HF,\ H_2SiF_6,\ Al(NO_3)_3,\ Fe(NO_3)_3,\ NaNO_3,\ KNO_3,$$
$$Mg(NO_3)_2 \text{ etc. } [1-3].$$

Dificultatea principală în evaluarea proprietăţilor fizico-chimice ale acestor sisteme este derminată de compoziţia foarte complexă şi variabilă a materiilor prime fosfatice [4, 5], ceea ce determină, în cursul prelucrării lor, apariţia unor soluţii fosfonitrice de compoziţie variabilă şi foarte complexă. Faptul că în literatura de specialitate nu se găsesc date privind proprietăţile termice ale soluţiilor corespunzătoare acestui sistem a determinat colectivul de autori să întreprindă o serie de studii în vederea obţinerii datelor necesare întocmirii bilanţurilor termice şi a optimizării procesului de obţinere a nitrofosfaţilor.

Într-un studiu anterior au fost determinate căldurile specifice ale unor soluţii sintetice din sistemul:

$$[HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O]$$

corespunzătoare fazelor de dezagregare nitrică, cristalizare a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi filtrare — spălare a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [6].

În acest studiu se prezintă rezultatele obţinute pentru căldurile specifice ale unor soluţii fosfatice reale colectate din instalaţia industrială de obţinere a nitrofosfaţilor prin procedeul Norsk-Hydro şi se

* Nota I a apărut în Rev. Chim. Bucureşti **36**, nr 2, 1985, p. 150.

Ing. MIHAI TALABĂ, dr. chim. NICOLAE AELENEI, dr. ing. CAROLINA HAGIU şi ing. ANA TALABĂ, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

analizează măsura în care acestea se corelează cu valorile obținute pentru soluțiile sintetice. De asemenea, se prezintă rezultatele experimentale privind efectul termic al procesului de dezagregare nitrică a rocilor fosfatice în funcție de compoziția soluției de dezagregare și de raportul de diluare.

Partea experimentală

Căldurile specifice ale soluțiilor reale s-au determinat prin același procedeu și cu aceeași instalație ca și în cazul soluțiilor sintetice [6]. Conținutul de fosfor și azot din soluțiile reale s-a determinat prin dublă titrare cu NaOH. În prima etapă s-a titrat complet amestecul $HNO_3+H_3PO_4$ (până la NaH_2PO_4) în prezența indicatorului mixt I (verde de bromcrezol + metil orange). În etapa a doua, după precipitarea Ag_3PO_4 — cu exces de $AgNO_3$ 0,1 N—, s-a determinat conținutul de fosfor prin titrarea acidului azotic eliberat la precipitare, în prezența indicatorului mixt II (roșu de metil + albastru de metilen). Conținutul de calciu s-a determinat complexonometric, la pH = 12, în prezență de murexid.

Pentru determinarea efectului termic al procesului de dezagregare nitrică a rocilor fosfatice s-a utilizat calorimetrul adiabatic cu manta izotermă prezentat anterior [6], reacția realizîndu-se în vasul de amestecare prezentat în figura 1. Vasul de reacție a fost plasat în calorimetru, în care, drept lichid de imersie, s-a introdus toluen. După aducerea sistemului la temperatura de lucru și stabilizarea temperaturilor în vasul calorimetric și în termostatul cu aer, amestecarea reactanților s-a realizat prin crearea unei suprapresiuni în ramura *B* a vasului de reacție. Modificarea temperaturii în vasul calorimetric s-a urmărit cu un termometru Beckmann, cu precizia de $2\cdot10^{-3}$ grade, iar creșterea temperaturii, datorată reacției chimice, s-a evaluat prin interpolare grafică. Constanta calorimetrului s-a determinat prin etalonare electrică. Masa de fosforită luată în lucru a variat între 1,0 și 2,5 g. Compoziția materiei prime fosfatice s-a determinat conform metodelor standardizate [7].

Rezultate și discuții

a. *Căldurile specifice ale soluțiilor reale*

Căldurile specifice pentru soluțiile reale au fost determinate la temperaturile care interesează în procesul tehnologic: 60°C— pentru soluțiile rezultate la dezagregare și cristalizare și 40°C — pentru soluțiile rezultate în procesul de spălare—filtrare. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 1—3.

Pentru a se stabili măsura în care datele obținute pentru soluțiile sintetice pot fi utilizate la întocmirea bilanțurilor termice, în figurile 2, 3 și 4 sînt comparate căldurile specifice ale soluțiilor sintetice cu cele ale soluțiilor reale. În figura 2 sînt reprezentate căldurile specifice ale soluțiilor sintetice corespunzătoare compozițiilor soluțiilor rezultate la dezagregare, în funcție de fracția masică a azotului ($\bar{x}_N$), fosforului ($\bar{x}_P$) și calciului ($\bar{x}_{Ca}$). Punctele numerotate corespund căldurilor specifice ale soluțiilor reale din tabelul 1. Din figură se evidențiază faptul că

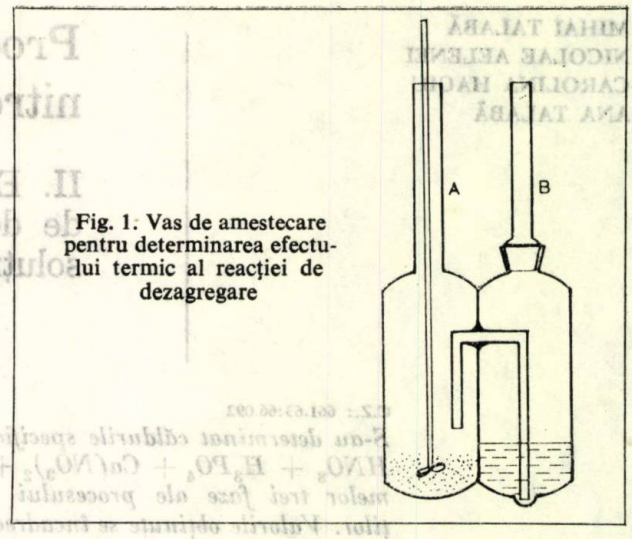


Fig. 1. Vas de amestecare pentru determinarea efectului termic al reacției de dezagregare

Tabelul 1

CĂLDURILE SPECIFICE ALE UNOR SOLUȚII REZULTATE DUPĂ FAZA DE DEZAGREGARE NITRICĂ (PUNCT DE COLECTARE (*A*), FIG. 1, [6])

Nr. probă	Compoziția chimică, %			t, °C	c_s, kJ/(kg·K)
	N	P	Ca		
1	9,90	4,90	10,20	60	2,395
2	10,00	5,00	9,80	60	2,410
3	9,20	5,10	10,60	60	2,390
4	8,70	5,20	9,20	60	2,400
5	9,50	5,50	9,70	60	2,430

Tabelul 2

CĂLDURILE SPECIFICE ALE UNOR SOLUȚII CO LECTATE DUPĂ FAZA DE CRISTALIZARE A $Ca(NO_3)_2\cdot4H_2O$ (PUNCT DE COLECTARE *B*)

Nr. probă	Compoziția chimică, %			t, °C	c_s, kJ/(kg·K)
	N	P	Ca		
6	7,10	9,20	2,40	60	2,410
7	7,70	9,20	3,80	60	2,295
8	7,30	8,90	3,70	60	2,385
9	6,80	9,70	3,20	60	2,390

Tabelul 3

CĂLDURILE SPECIFICE ALE UNOR SOLUȚII DE SPĂLARE (PUNCT DE COLECTARE *C*)

Nr. probă	Compoziția chimică, %			t, °C	c_s, kJ/(kg·K)
	N	P	Ca		
10	10,80	4,05	4,71	40	2,361
11	10,30	3,80	4,90	40	2,395
12	10,70	3,60	4,10	40	2,415

datele pentru soluțiile de dezagregare reale se corelează satisfăcător cu cele obținute pentru soluțiile sintetice, situîndu-se în mijlocul domeniului corespunzător acestora ($c_s = 2{,}35 \div 2{,}45$ kJ/(kg · K)).

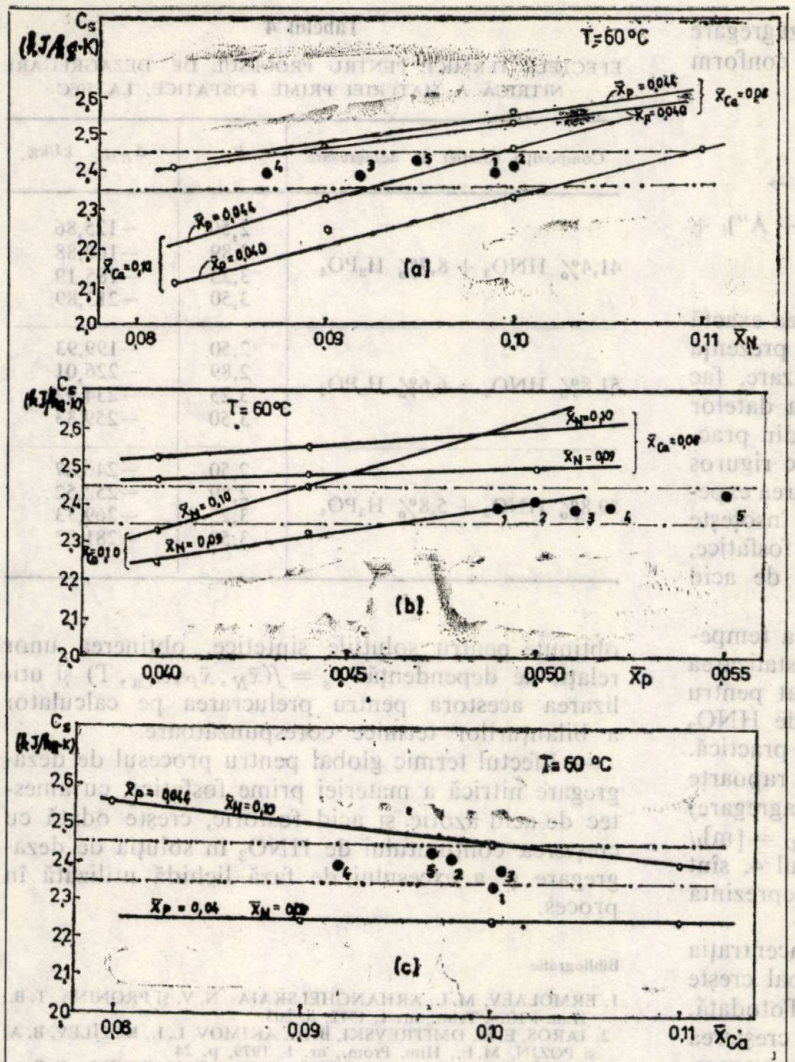
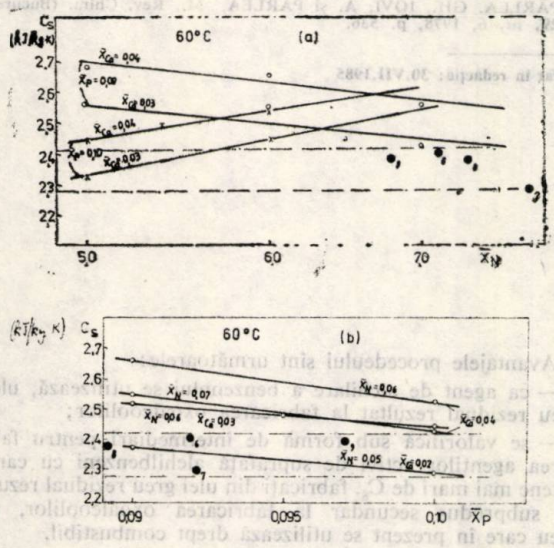


Fig. 2. Variația căldurilor specifice cu compoziția soluțiilor rezultate la dezagregare:
(*a*) $c_s - \bar{x}_N$; (*b*) $c_s - \bar{x}_p$; (*c*) $c_s - \bar{x}_{Ca}$

De remarcat, totuși, că soluțiile sintetice au avut un conținut de fosfor mai redus decît cele reale. Lipsa unei corelări riguroase a datelor pentru soluțiile reale cu cele pentru soluțiile sintetice s-ar putea justifica prin prezența impurităților aduse odată cu materia primă. În figura 3 sînt prezentate, similar, datele pentru căldurile specifice ale soluțiilor corespunzătoare fazei de cristalizare. După cum se constată, căldurile specifice ale soluțiilor reale se încadrează în limita inferioară a domeniului de variație a căldurilor specifice pentru soluțiile sintetice. Această abatere poate fi atribuită tot prezenței impurităților, care, aici, sînt în proporție mai mare, soluțiile fiind mai concentrate în impurități decît cele rezultate în procesul de dezagregare. Pentru acidul de spălare (fig. 4) se constată faptul că valorile căldurilor specifice ale soluțiilor reale ($c_s = 2{,}36 \div 2{,}52$ kJ/(kg·K)) se încadrează satisfăcător în domeniul de variație a căldurilor specifice ale soluțiilor sintetice.

b. Efectul termic al reacției de dezagregare nitrică a rocilor fosfatice

Referitor la efectul termic al reacției de dezagregare nitrică a rocilor fosfatice, în lucrarea [8] autorii menționează că au realizat dezagregarea numai cu acid azotic de diferite concentrații — corespunzătoare la raporturi molare HNO_3: apatită, cuprinse între 10 și 14 [sub valoarea raportului stoichiometric corespunzător reacției: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 20\ HNO_3 = 3\ H_3PO_4 + 10\ Ca(NO_3)_2 + 2\ HF$].



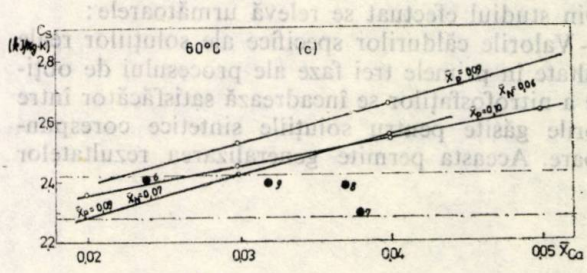


Fig. 3. Variația căldurilor specifice cu compoziția soluției rezultate după faza de cristalizare a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$:
(*a*) $c_s - \bar{x}_N$; (*b*) $c_s - \bar{x}_p$; (*c*) $c_s - \bar{x}_{Ca}$

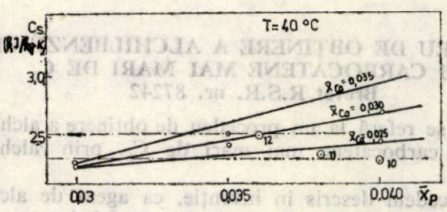


Fig. 4. Variația căldurilor specifice cu compoziția acidului de spălare.

În practica industrială procesul de dezagregare nitrică a materiilor fosfatice se desfăşoară conform următoarei ecuaţii caracteristice [5]:

$$[Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + A_1'']_s +$$
$$+ [HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O]_l \rightarrow$$
$$\rightarrow [HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + HF + H_2O + A'']_l +$$
$$+ [HF + H_2O]_g + [A_3'']_s$$

Prezenţa impurităţilor (A''), necunoaşterea exactă a proceselor în care sînt implicate acestea şi prezenţa proceselor de dizolvare, respectiv cristalizare, fac inoperant calculul efectului termic pe baza datelor termodinamice din tabele. Necesităţi de ordin practic, legate de întocmirea unui bilanţ termic riguros pentru faza de dezagregare, impun determinarea experimentală a efectului termic global, care însoţeşte procesul de dezagregare nitrică a rocilor fosfatice, în condiţiile în care se utilizează soluţii de acid azotic în amestec cu acid de spălare.

Efectul termic global a fost determinat la temperatura de 50°C, pentru a se evita cristalizarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Măsurătorile s-au efectuat pentru trei soluţii iniţiale, în care concentraţiile de HNO_3 şi H_3PO_4 variază între limitele întîlnite în practică. Pentru fiecare soluţie s-a lucrat la diverse rapoarte de masă între faza lichidă (soluţia de dezagregare) şi faza solidă (materia primă fosfatică): $R_D = [m]_l / [m]_s$. Efectele termice, prezentate în tabelul 4, sînt raportate la 1 kg materie fosfatică şi reprezintă media a trei determinări.

Se poate constata că, indiferent de concentraţia iniţială a fazei lichide, efectul termic global creşte odată cu creşterea excesului de fază lichidă. Totodată, se constată o creştere a efectului termic cu creşterea concentraţiei acidului azotic în soluţia de dezagregare.

Tabelul 4

EFECTELE TERMICE PENTRU PROCESUL DE DEZAGREGARE NITRICĂ A MATERIEI PRIME FOSFATICE, LA 50°C

Compoziţia soluţiei de dezagregare	R_D	$\Delta_R H$, kJ/kg
41,4% HNO_3 + 8,7% H_3PO_4	2,50	−125,86
	2,89	−160,88
	3,25	−185,19
	3,50	−213,89
51.8% HNO_3 + 6,6% H_3PO_4	2,50	−199,93
	2,89	−226,01
	3,25	−234,92
	3,50	−259,33
59,8% HNO_3 + 5,8% H_3PO_4	2,50	−246,27
	2,89	−252,52
	3,25	−269,33
	3,50	−281,22

Concluzii

Din studiul efectuat se relevă următoarele:

— Valorile căldurilor specifice ale soluţiilor reale rezultate în primele trei faze ale procesului de obţinere a nitrofosfaţilor se încadrează satisfăcător între valorile găsite pentru soluţiile sintetice corespunzătoare. Aceasta permite generalizarea rezultatelor obţinute pentru soluţiile sintetice, obţinerea unor relaţii de dependenţă: $c_s = f(\bar{x}_N, \bar{x}_P, \bar{x}_{Ca}, T)$ şi utilizarea acestora pentru prelucrarea pe calculator a bilanţurilor termice corespunzătoare.

— Efectul termic global pentru procesul de dezagregare nitrică a materiei prime fosfatice, cu amestec de acid azotic şi acid fosforic, creşte odată cu creşterea conţinutului de HNO_3 în soluţia de dezagregare şi a excesului de fază lichidă utilizată în proces.

Bibliografie

1. ERMOLAEV, M. I., ARHANGHELSKAIA, N. V. şi PRONINA, T. B., Him. i Him. Tehn., nr. 1, 1972, p. 263
2. IAROŞ, E. B., DMITREVSKI, B. A., AKIMOV, L. I., KOPÎLEV, B. A. şi POZIN, M. E., Him. Prom., nr. 1, 1979, p. 24
3. GOLDÎNOV, A. L., ABRAMOV, O. B., AFANASENKO, B. P. şi BAIBAKOV, P. Ia, Him. Prom., nr. 9, 1973, p. 673; nr. 7, 1979, p. 412; nr. 12. 1982, p. 726.
4. MOLDOVAN, I., POPOVICI, M. şi CHIVU, C., The Technology of Mineral Fertilizers". The British Sulphur Co. Ltd., London, 1969
5. CALISTRU, C., LEONTE, C., HAGIU, C., SIMINICEANU, I. şi POPA, O., „Tehnologia îngrăşămintelor minerale". 11, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
6. TALABĂ, M., AELENEI, N., HAGIU, C. şi TALABĂ, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 2, 1985, p. 150
7. * * * STAS 8623/1970
8. PÂRLEA, GH., IOVI, A. şi PÂRLEA, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 6, 1978, p. 536.

Intrat în redacţie: 30.VII.1985

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ALCHILBENZENILOR CU CARBOCATENE MAI MARI DE C_8

Brevet R.S.R. nr. 87242

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a alchilbenzenilor cu carbocatene mai mari de C_8, prin alchilarea benzenului.

Prin procedeul descris în invenţie, ca agent de alchilare se foloseşte ulei greu rezidual rezultat la fabricarea oxoalcoolilor, alchilarea avînd loc în prezenţa acidului sulfuric în concentraţie de 96—98%, la un raport molar între acid sulfuric şi ulei greu de 2—5/1, iar între benzen şi ulei greu de 2—5/1 şi la o temperatură de reacţie cuprinsă între 25 şi 70°C.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— ca agent de alchilare a benzenului se utilizează, uleiul greu rezidual rezultat la fabricarea oxoalcoolilor;

— se valorifică sub formă de intermediari pentru fabricarea agenţilor activi de suprafaţă alchilbenzeni cu carbocatene mai mari de C_8, fabricaţi din ulei greu rezidual rezultat ca subprodus secundar la fabricarea oxoalcoolilor, ulei greu care în prezent se utilizează drept combustibil.

Dosar nr.: 111618 Int. Cl.[3]: C11D1/00
Data înregistrării: 14.07.1983 Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea
Data publicării: 30.07.1985

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Dinamica formării picăturilor în lichide în curgere vîscoasă.

Model matematic

C.Z.: 632.135:681.5.015

Se prezintă un model matematic care descrie dinamica formării picăturii în lichide newtoniene şi nenewtoniene vîscoelastice în curgere vîscoasă. Se porneşte de la modelele existente în literatură pentru care se reformulează expresiile forţelor de inerţie şi de frecare. Complexitatea modelului a impus construirea unui program de calcul care furnizează volumul final şi aria momentană şi medie a picăturii.

A mathematic pattern is presented which describes the dynamics of the newtonian liquid and nonnewtonian viscoelastic drop formation in creeping flow, starting from the patterns in the technical literature for which the expressions of the inertia and friction forces were reformulated. The complexity of the pattern has called for the creation of a calculation program which supplies the final volume and the momentary and average area of the drop.

Представлена математическая модель, описывающая динамику образования капель в ненютоновских и нютоновских вязкоэластических вязкотекущих жидкостях. Исходят из существующих в литературе моделей для которых реформулируются выражения сил инерции и трения. Сложность модели потребовала разработку вычислительной программы, дающей конечный объем и моментальную и среднюю площадь поверхности капли.

Modelul propus urmăreşte determinarea valorilor momentane şi medii ale ariei picăturii în formare, mărimi utile în proiectarea coloanelor de extracţie cu pulverizarea uneia dintre faze sau a celor cu talere. Subiectul lucrării îşi găseşte de asemenea aplicaţie în simularea proceselor de transfer de masă sau termice în sisteme disperse.

Procesul formării picăturii într-un lichid în curgere, datorită multitudinii factorilor care intervin, este greu de cuprins în ecuaţii care să descrie fidel procesul şi a căror soluţionare să fie posibilă. Modelul matematic este repezentat de ecuaţiile care descriu curgerea lichidului în picătură şi în exteriorul ei, particularizate şi pentru interfaţă, în regim nestaţionar. Picătura în formare se deformează şi, în consecinţă, ecuaţiile curgerii nu pot fi simplificate prin neglijarea forţelor inerţiale. Soluţionarea analitică sau numerică a acestui model este practic imposibilă şi din această cauză în literatura de specialitate sînt prezentate modele empirice sau semiempirice care dau răspuns problemei în raport cu experienţele care le-au generat.

Primele lucrări pe această temă [1—6] dau informaţii calitative asupra dependenţei volumului final al picăturii de timpul de formare a acesteia şi asupra influenţei geometriei sistemului de formare şi a proprietăţilor fizice ale celor două faze asupra procesului.

Hayworth şi Treybal [7] publică prima lucrare care, pornind de la un bogat material experimental, corelează grupuri dimensionale şi adimensionale de termeni, iar relaţiile obţinute oferă informaţii asupra ponderii factorilor care intervin în procesul formării.

Null şi Johnson [8] reiau metoda experimentală folosită de Hayworth şi Treybal şi, pe baza analizei rezultatelor obţinute, propun un model geometric care descrie în două etape procesul de formare a picăturii, model geometric cu care se poate calcula aria laterală, momentană şi medie, a picăturii, valori necesare în calculul operaţiilor de transfer de masă. Volumele finale ale picăturii pentru fiecare din cele două etape se calculează din relaţii rezultate din corelarea datelor experimentale exprimate prin criteriile Froude, Weber şi Laplace.

Pe aceeaşi linie a modelelor empirice sau semiempirice se înscriu şi lucrările lui Ueyama [9], Narasinga Rao, Kumar, Kuloor [10] şi Ryan [11], toate oferind pentru sistemele experimentate volumul final al picăturii formate.

Modele mai complete, dar şi mult mai dificile în utilizare, sînt cele propuse de Scheele şi Meister [12], Heertjes, Nie şi Vries

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI nstitutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Pro selor Chimice.

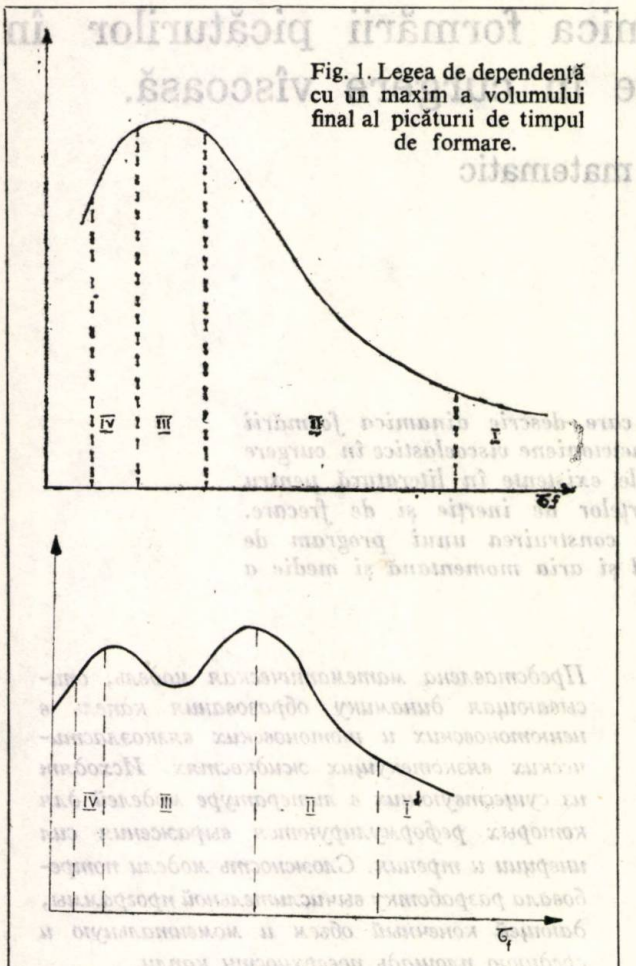


Fig. 1. Legea de dependenţă cu un maxim a volumului final al picăturii de timpul de formare.

Fig. 2. Legea de dependenţă cu două maxime a volumului final al picăturii de timpul de formare.

[13, 14] şi Kumar [15]. Acestea corelează satisfăcător datele experimentale prezentate de autori. Kumar şi Saradhy [16] extind modelul propus în lucrarea [15] la studiul formării picăturilor în lichide nenewtoniene de tip Ostwald de-Waele.

Lucrarea [17], elaborată de Kumar şi Kuloor, sintetizează principalele probleme ale formării bulelor şi picăturilor.

Informaţiile experimentale din literatură propun următoarea dependenţă a volumului final al picăturii de timpul de formare (fig. 1).

Legea de dependenţă a volumului final al picăturii de timpul de formare prezentată în figura 1 nu este unanim acceptată în literatură. Unii autori au găsit legi de dependenţă care prezintă două maxime, exemplificate în figura 2.

Modelarea fenomenului este împărţită, în mod uzual, în patru etape. Lucrările prezentate se aplică la modelarea etapelor I şi II, adică la timpi mari de formare, pentru care faza continuă este staţionară.

În această lucrare se propune un model pentru descrierea dinamicii formării picăturii în lichide în curgere vîscoasă şi constă în adaptarea modelului Kumar [15] la cazul studiat şi cuplarea lui cu modelul geometric definit de Null şi Johnson [8] printr-o relaţie propusă de autori.

Modelele cu două etape descrise în lucrările [8, 10, 12, 16] consideră că, în prima etapă de formare, picătura este sferică, iar echilibrul forţelor care intervin determină volumul final corespunzător.

Observaţiile vizuale, analiza imaginilor filmate la formarea picăturii şi corelarea datelor experimentale au evidenţiat faptul că, în prima etapă, sînt determinante forţa arhimedică şi aceea generată de tensiunea superficială a fazei disperse, forţe care sînt prezentate în figura 3.

Echilibrul forţelor duce la următoarea expresie:

$$V_B(\rho_c - \rho_d)g = \frac{\rho_s G_{vd}^2}{12\pi(3/4\pi)^{2/3} V_E^{2/3}} + 2\pi r_N \gamma_d + \frac{3\eta_c G_{vd}}{3(3/4\pi)^{1/3} V_E^{1/3}} - \frac{G_{vd}^2 \rho_d}{\pi r_N^2} \quad (1)$$

Ecuaţia (1) a fost propusă de Kumar şi se aplică formării picăturilor în lichide ideale staţionare. Coeficientul de frecare este definit cu formula Stokes, valabilă pentru curgerea peste sfere solide, iar în forţa de inerţie masa suplimentară de lichid antrenată de picătura în formare este cuprinsă în definiţia densităţii ρ_S astfel:

$$\rho_S = \rho_d + \frac{11}{16}\rho_c. \quad (2)$$

Ecuaţia (1) se adaptează pentru formarea picăturii în faza continuă în curgere, prin înlocuirea vitezei din formula forţei de frecare şi inerţie cu viteza aparentă v_a, definită astfel:

$$v_a = \frac{G_{vd}}{A} \pm v_o \quad (3)$$

Semnul (+) din relaţie corespunde curgerii fazei continue în contracurent şi (—) în echicurent, cu direcţia de formare a picăturii.

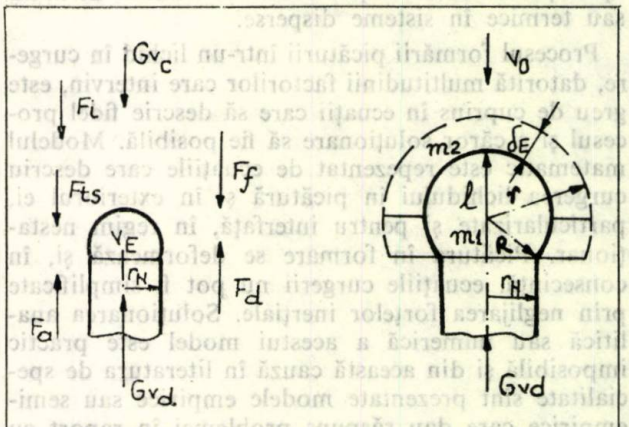


Fig. 3. Echilibrul forţelor pentru etapa I de formare. Forţele luate în considerare sînt: F_{ts} — forţa generată de tensiunea superficială; F_i — forţa de inerţie; F_a — forţa arhimedică; F_f — forţa de frecare şi F_d — forţa dinamică.

Fig. 4. Detaliu de calcul pentru masa de lichid adiţională.

Deplasarea fazei continue modifică expresia forței de inerție, și anume a termenului care măsoară masa lichidului adiționat picăturii. Masa acestui strat trebuie luată în considerare astfel:

$$m = m_1 + m_2 = \frac{2\pi R^2 l}{3}\rho_d + \left(\frac{\pi r^3}{3} - \frac{\pi R^3}{3}\right)\rho_c$$

$$\rho_S = \frac{m}{\frac{2\pi R^2 l}{3}} = \rho_d + 0{,}5\left(\frac{r^3}{R^2 l} - \frac{R}{l}\right)\rho_c \quad (4)$$

Raza r reprezentată în figura 4 aproximează grosimea stratului de lichid adiționat picăturii, care se asimilează cu stratul-limită hidrodinamic laminar adiacent picăturii în formare. Grosimea acestuia se calculează, conform definiției, din profilul de viteză dat de soluția ecuațiilor curgerii obținute fără neglijarea forțelor de inerție. În literatură, este cunoscută soluția ecuației curgerii aplicabilă în acest caz, dată de Acrivos și Taylor. În figura 5, este schițat conturul stratului-limită hidrodinamic laminar determinat pe această bază. După cum se observă, calculul masei de lichid adiționată picăturii, ca masa lichidului cuprinsă în domeniul delimitat de stratul-limită hidrodinamic și picătură este dificil.

Pentru simplificare, se definește un strat de lichid de formă sferică cu o grosime echivalentă δ_E, al cărui volum aproximează volumul lichidului stratului-limită hidrodinamic laminar.

Cu aceste considerații, relația (4) devine:

$$\rho_S = \rho_d + 0{,}5\left[\left(1 + \frac{\delta_E}{r}\right)^2\left(\frac{r+\delta_E}{l}\right) - \frac{r}{l}\right]\rho_c. \quad (5)$$

Pentru corectitudinea formală a problemei se definește coeficientul de frecare C_D cu formula dedusă de Acrivos și Taylor [18]:

$$C_D = \frac{3k+2}{k+1} + \frac{R_e}{8}\left(\frac{3k+2}{k+1}\right)^2 \quad (6)$$

unde k reprezintă raportul dintre viscozitatea dinamică a fazei disperse și a fazei continue, iar criteriul Reynolds se definește astfel:

$$R_e = \frac{2 v_a R \rho_c}{\eta_c}$$

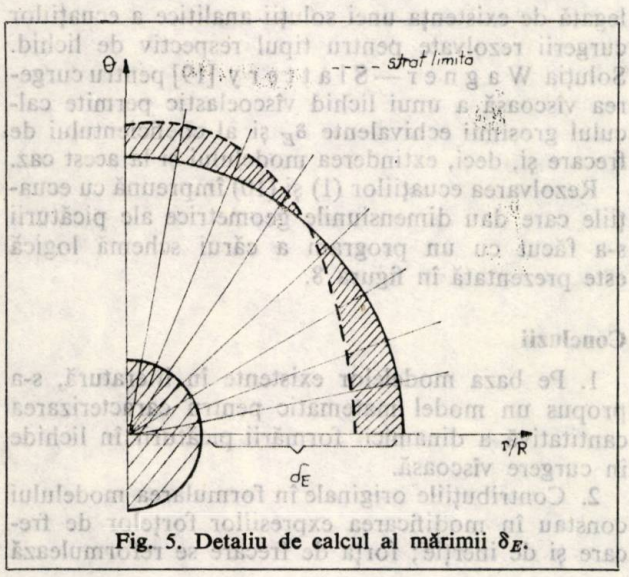


Fig. 5. Detaliu de calcul al mărimii δ_E.

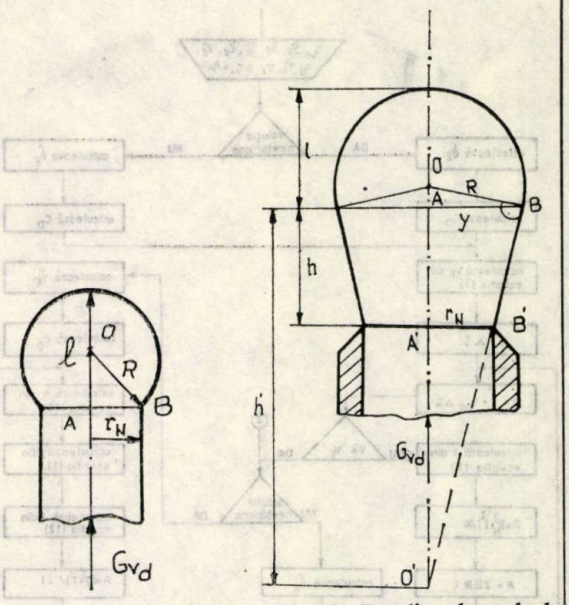


Fig. 6. Detaliu de calcul al dimensiunilor geometrice ale picăturii în etapa I de formare.

Fig. 7. Detaliu de calcul al dimensiunilor geometrice ale picăturii în etapa a II-a de formare.

Coeficientul de frecare definit de formula (6), valoric, este mai mic decît cel dat de formula Stokes, și înlocuirea lui în ecuația (1) modifică foarte puțin soluția. Rezultatul depinde, în primul rînd, de proprietățile fizice ale celor două faze introduse în calcule, în special de tensiunea superficială a fazei disperse, și de diferențele de densitate a celor două faze. Verificarea experimentală a modelului în prima etapă depinde de acuratețea cu care sînt determinate aceste proprietăți în condițiile experimentale, ținînd cont că acestea pot varia cu eventualele impurități introduse accidental în instalație.

Volumul de echilibru furnizat de ecuația (1) depinde în acest caz și de timpul de formare și de viteza fazei continue, așa cum confirmă datele experimentale.

Timpul din formare, corespunzător etapei I, se calculează cu formula:

$$\tau_E = \frac{V_E}{G_{vd}}$$

Evoluția în timp a ariei laterale și a volumului picăturii se obține din următoarele considerente geometrice:

$$V = G_{vd}\tau;\ V = \frac{2\pi}{3}R^2 l$$

Din $\Delta\, OAB$ (fig. 6) rezultă $(l-R)^2 = R^2 - r_N^2$;

$$R = \frac{r_N^2 + l^2}{2l} \quad (7)$$

$$V = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{r_N^2 + l^2}{2}\right)l \text{ și } l^2 - \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{0,5} l^{0,5} + r_N^2 = 0 \quad (8)$$

Ecuațiile (7) și (8) dau pentru orice $V \leqslant V_E$ dimensiunile geometrice l și R, care servesc la calculul ariei laterale a picăturii:

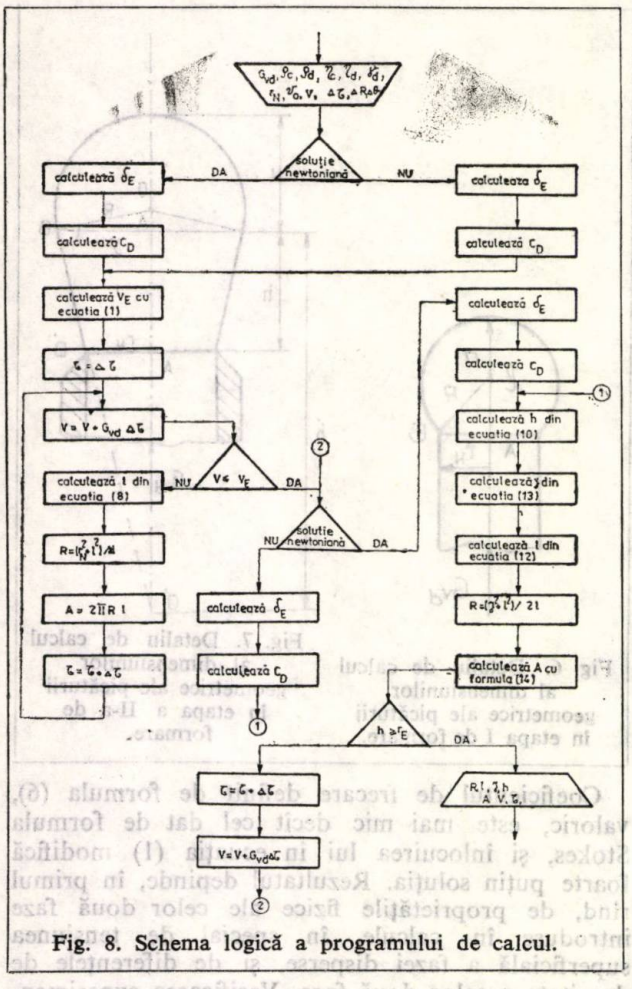


Fig. 8. Schema logică a programului de calcul.

$$A = 2\pi R\,l \tag{9}$$

Evoluția picăturii în etapa a II-a se caracterizează prin deformarea picăturii, iar în echilibrul forțelor devine importantă și forța de inerție. Definirea ei cît mai corectă se reflectă în corelarea dintre rezultatele modelului și experiență.

Ecuația propusă de Kumar pentru această etapă este:

$$V\rho_S \frac{d^2h}{d\tau^2} + G_{vd}\,\rho_S \frac{dh}{d\tau} = V(\rho_c - \rho_d)g - 6\pi R\,\rho_c\left(\frac{dh}{d\tau} + v_e\right) - 2\pi r_N \gamma_d - \frac{\rho_S}{12\pi(3/4)^{2/3}V^{2/3}} G_{vd}^2 + \frac{G_{vd}^2 \rho_d}{2\pi r_N^2} \tag{10}$$

Limitele de integrare propuse de autor sînt:

$$\text{la } h = 0 \quad \tau = \tau_E$$

și:

$$\text{la } h = r_E \quad \tau = \tau_f$$

τ_E și r_E reprezintă timpul și raza volumului la echilibru, τ_f — timpul final înainte de desprinderea picăturii, iar h — alungirea picăturii. Integrarea ecuației s-a făcut pentru cazul în care G_{vd} este constant.

Ecuația (10) dă volumul final, anterior desprinderii, și nu furnizează nici un fel de informații asupra ariei laterale a picăturii. Evoluția în timp a formei picăturii, în această etapă, se consideră identică cu modelul geometric propus de N u l l și J o h n s o n în lucrarea [8], exemplificat în figura 7.

De la modelul Null și Johnson se reține ideea că picătura în etapa a II-a se aproximează geometric cu o calotă sferică racordată la un trunchi de con. În punctul de racord, raza calotei sferice este perpendiculară pe generatoarea trunchiului de con. Legătura dintre modelul geometric și ecuația (10) se propune să se facă prin intermediul mărimii h, care reprezintă alungirea picăturii, în modelul Kumar și înălțimea trunchiului de con, în modelul geometric.

Mărimile R, l, y, definite în figura 7 se calculează din considerente geometrice, astfel:

$$\text{Din } \Delta OAB;\ y^2 + (l - R)^2 = R^2 \Rightarrow R = \frac{y^2 + l^2}{2l} \tag{11}$$

$$\text{Din } \Delta BAO' \sim \Delta B'A'O': \frac{r_N}{y} = \frac{h' - h}{h};\ h' = h\frac{y}{y - r_N}$$

$$y^2 - r_N y = h\left(l - \frac{y^2 + l^2}{2l}\right)$$

$$l^2 - 2l\frac{y^2 - r_N y}{h} - y^2 = 0 \quad \text{și}$$

$$l = \frac{y^2 - r_N y}{h} + \left[\left(\frac{y^2 - r_N y}{h}\right)^2 + y^2\right]^{0,5} \tag{12}$$

Volumul picăturii este dat de formula:

$$V = \frac{2\pi}{3} R^2 l + \frac{\pi}{3} h\left(y^2 + r_N y + r_N^2\right) \tag{13}$$

După înlocuirea formulelor (11) și (12) în (13), se calculează valoarea mărimii y și, revenind în (11) și (12), valorile mărimilor l și R.

Mărimile l, R, y și h servesc la calculul ariei laterale a picăturii cu formula:

$$A = 2\pi R\,l + \pi y\,[h^2 + (y - r_N)^2]^{0,5} \tag{14}$$

Modelul prezentat furnizează, în timp, geometria picăturii și, prin ea, mărimile care interesează în rezolvarea problemelor de transfer de masă: aria laterală momentană și medie a picăturii și legea de deplasare în timp a frontierei și de creștere a lungimii acesteia.

Extinderea modelului la lichide nenewtoniene este legată de existența unei soluții analitice a ecuațiilor curgerii rezolvate pentru tipul respectiv de lichid. Soluția W a g n e r — S l a t t e r y [19] pentru curgerea vîscoasă a unui lichid vîscoelastic permite calculul grosimii echivalente δ_E și al coeficientului de frecare și, deci, extinderea modelului și la acest caz.

Rezolvarea ecuațiilor (1) și (10) împreună cu ecuațiile care dau dimensiunile geometrice ale picăturii s-a făcut cu un program a cărui schemă logică este prezentată în figura 8.

Concluzii

1. Pe baza modelelor existente în literatură, s-a propus un model matematic pentru caracterizarea cantitativă a dinamicii formării picăturii în lichide în curgere vîscoasă.

2. Contribuțiile originale în formularea modelului constau în modificarea expresiilor forțelor de frecare și de inerție; forța de frecare se reformulează

considerînd coeficientul de frecare dat de soluţia Acrivos-Taylor şi viteza aparentă definită ca suma algebrică a vitezelor care intervin în formarea picăturii.

3. Se defineşte o grosime echivalentă δ_E a stratului de lichid adiţionat picăturii în formare, a cărei valoare se utilizează în evaluarea forţei de inerţie.

4. Modelul propus calculează valorile momentane şi medii ale ariei laterale ale picăturii în formare.

Lista de simboluri

A — aria laterală a picăturii
G_v — debit volumetric
g — acceleraţia gravitaţională
h — dimensiune geometrică a picăturii definită în figura 6
l — dimensiune geometrică definită în figura 6
r_N — raza duzei
r — coordonata radială
R — raza picăturii
V_f — volumul final al picăturii
V_E — volumul de echilibru
v_0 — viteza fazei continue
y — dimensiunea geometrică a picăturii definită în figura 6
γ — tensiunea superficială
η — viscozitatea dinamică
ρ — densitatea
σ_f — timpul final de formare a picăturii

Indicii c şi d se referă la faza continuă, respectiv dispersă.

Bibliografie

1. GUYA, Ph. A. şi PERROT, F. L. Arch. Sc. Phys. Nat. 11, 1901, p. 225
2. HARKINS, W. D. şi BROWN, F. E. J. Am. Chem. Soc., 41, 1919, p. 499.
3. HAUSER, E. A., EDGERTON, H. E., HOLT, B. M., COX, J. T., J. Phys. Chem. 40, 1936, p. 973.
4. DIXON, B. E. şi RUSSELL, A. A. W. J. Soc. Chem. Ind. Lond., 40, 1950, p. 284.
5. KEITH, F. W. şi HIXON, A. N. Ind. Eng. Chem. 47, 1955, p. 258.
6. TANWEER, A. K. J. Imp. Coll. Chem. Engang Soc. 10, 1956, p. 51.
7. HAYWORTH, C. B. şi TRAYBAL, R. E. Ind. Engang. Chem. 42, 1950, p. 1 174.
8. NULL, H. R. şi JOHNSON, H. F. A.I. Ch. E.J., 4, 1958, p. 1 174.
9. UEYAMA, K., Kogaku Kogaku — 21, 1957, p. 766.
10. RYAN, J. T. Thesis Missouri, 1966.
11. NARASSINGA RAO, E, V. L., KUMAR, R. şi KULOOR, N. R. C.E.S. 21, 1966, p. 867.
12. SCHEELE, G. F, şi MEISTER, B. J. A. I. Ch. E. J., 14, 1968, p. 9.
13. HEERTJES, P. M., de NIE, L. H. şi VRIES, H. J., C.E.S. 26, 1971, p. 451
14. HEERTJES, P. M. de NIE,. L. H. şi VRIES, H. J. C.E.S. 26, 1971, p. 444.
15. KUMAR, R. C.E.S., 26, 1971, p. 177.
16. KUMAR, R. şi SARADHY, Y. I.E.C. Fundamentals, 11, 1972, p. 307.
17. KUMAR, R., şi KULOOR, N. R. Advances in Chemical Engineering 8, 1970, p. 255, Academic Press.
18. TAYLOR, T. D. şi ACRIVOS, A. C.E.S. 19, 1964, p. 466.
19. SLATTERY, J. şi WAGNER, M. A. I. Ch. E. J. 17, 1971, p. 1 198

Intrat în redacţie: 23.II.1985

UNIUNEA INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE PURĂ ŞI APLICATĂ (IUPAC)

Secţia de chimie anorganică. Comisia pentru greutăţi atomice şi abundenţe izotopice (II, 1)

În timpul celei de-a 33-a Adunări generale a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), care a avut loc la Lyon, în Franţa (30 august—7 septembrie 1985), Comisia pentru greutăţi atomice şi abundenţe izotopice a recomandat următoarele modificări pentru valorile greutăţilor atomice standard IUPAC stabilite în 1983 şi publicate în Revista de Chimie (1):

Beriliu	de la	9,01218	± 1	la	9,012182	± 3	Argint	de la	107,8682	± 3	la 107,8682	± 2
Azot	de la	14,0067	± 1	la	14,00674	± 7	Cadmiu	de la	112,41	± 1	la 112,411	± 8
Fluor	de la	18,998403	± 1	la	18,9984032	± 9	Iod	de la	126,9045	± 1	la 126,90447	± 3
Neon	de la	20,179	± 1	la	20,1797	± 6	Xenon	de la	131,29	± 3	la 131,29	± 2
Sodiu	de la	22,98977	± 1	la	22,989768	± 6	Cesiu	de la	132,9054	± 1	la 132,90543	± 5
Magneziu	de la	24,305	± 1	la	24,3050	± 6	Bariu	de la	137,33	± 1	la 137,327	± 7
Aluminiu	de la	26,98154	± 1	la	26,981539	± 5	Lantan	de la	138,9055	± 3	la 138,9055	± 2
Fosfor	de la	30,97376	± 1	la	30,973762	± 4	Ceriu	de la	140,12	± 1	la 140,115	± 4
Clor	de la	35,453	± 1	la	35,4527	± 9	Praseodim	de la	140,9077	± 1	la 140,90765	± 3
Scandiu	de la	44,95591	± 1	la	44,955910	± 9	Europiu	de la	151,96	± 1	la 151,965	± 9
Mangan	de la	54,9380	± 1	la	54,93805	± 1	Terbiu	de la	158,9254	± 1	la 158,92534	± 3
Cobalt	de la	58,9332	± 1	la	58,93320	± 1	Holmiu	de la	164,9304	± 1	la 164,93032	± 3
Germaniu	de la	72,59	± 3	la	72,61	± 2	Tuliu	de la	168,9342	± 1	la 168,93421	± 3
Arsen	de la	74,9216	± 1	la	74,92159	± 2	Hafniu	de la	178,49	± 3	la 178,49	± 2
Ytriu	de la	88,9059	± 1	la	88,90585	± 2	Aur	de la	196,9665	± 1	la 196,96654	± 3
Niobiu	de la	92,9064	± 1	la	92,90638	± 2	Taliu	de la	204,383	± 1	la 204,3833	± 2
Rodiu	de la	102,9055	± 1	la	102,90550	± 3	Bismut	de la	208,9804	± 1	la 208,98037	± 3

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de faţă reprezintă o prelucrare oficială în limba română a materialului publicat de IUPAC în limba engleză, în revista **Chemistry International**, 7, nr. 6, dec. 1985, p. 30. Traducere şi prelucrare a materialului efectuată de dr. doc. chim. D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de nomenclatură chimică din cadrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

Bibliografie
1. *** Rev. Chim. (Bucureşti). 36, nr. 3 1985, p. 268.

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferenţial

II. Distribuţia timpilor de staţionare

C.Z.: 66.096.5

Fluidizarea cu contact diferenţial se caracterizează prin contactarea continuă, în contracurent, a fazelor gaz-solid. Determinarea vîrstelor fazei solide în contactorul diferenţial s-a efectuat prin tehnica impuls-răspuns, stabilindu-se curbele distribuţiei timpilor de staţionare. În paralel, s-au efectuat experimentări şi pe un utilaj auxiliar, rigola pneumatică, în scopul stabilirii influenţei unghiului de înclinaţie, variabil pe spire, folosindu-se aceeaşi tehnică. Rezultatele experimentale au fost utilizate pentru modelarea curgerii fazei solide prin utilaj.

The fludization with differential contact is characterized by the continuous contact of gas-solid phases in countercurrent. The determination of the ages of solid phase in the differential contactor was performed by the impulse-response technique, establishing the distribution curves of the stationary times. In parallel, experiments were carried out on an auxiliary equipment — airslide, with a view to investigate the influence of the dip angle, variable on coils, by using the same technique. The experimental results were used to the modelling of solid phase flowing through the equipment.

Флюидизация с дифференциальным контактом характеризуется непрерывным контактированием в противотоке фаз газ-твердое тело. Определение возрастов твердой фазы в дифференциальном контакторе проводилось при помощи техники импульс-ответ, причем были установлены кривые распределения времен пребывания. Параллельно были проведены опыты и на вспомогательном приборе — пневматической канавке, с целью установления влияния угла наклона, переменного по виткам, с использованием той же техники. Экспериментальные результаты были использованы для моделирования течения твердой фазы через аппарат.

Majoritatea metodelor de analiză a distribuţiei timpilor de staţionare compară distribuţiile experimentale cu funcţiile obţinute din modelele teoretice [1—8]. În caracterizarea curgerii ideale în interiorul utilajelor se aplică două tipuri de curgeri: curgerea cu deplasare totală în reactorul continuu (în bloc, tip piston, cu front plan de viteze) şi curgerea cu amestecare perfectă (reactor cu agitare) [9—10].

Multe tipuri de modele, însă, sînt întrebuinţate pentru a reda curgerea reală din recipiente [11—28]. Modelul matematic reprezintă o expresie formală a fenomenului fizic realizat într-un utilaj [29—31].

Modelul de curgere furnizează, de fapt, o relaţie între semnalul $x_{(t)}$ şi răspunsul $y_{(t)}$, de forma:

$$y_{(t)} = \int_0^t f_{(t,\,P)}\, x_{(t-\bar{t})}\, dt \qquad (1)$$

Dr. ing. IOAN N. TODEA, Liceul de Chimie Industrială nr. 1 — Turda. Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Transformarea inversă a ecuaţiei (1) serveşte la determinarea parametrului P:

$$Y_{(s)} = F_{(s,\,P)}\, X_{(s)} \qquad (2)$$

unde:

$$X_{(s)} = \int_0^\infty X_{(t)}\, e^{-st}\, dt \qquad (3)$$

Prin diferenţierea ecuaţiei (2) de „r" ori în raport cu „s" şi egalînd cu zero, se obţin relaţii între primele momente ale curbei distribuţiei timpilor de staţionare şi parametrul sistemului.

În această lucrare se efectuează un studiu comparativ privind variabilele hidrodinamice ce influenţează cu preponderenţă timpul mediu de staţionare şi distribuţia acestuia în recipientele experimentate.

Rezultate experimentale

Experienţele au fost efectuate concomitent pe două utilaje: rigola pneumatică şi coloana de fluidizare cu contact diferenţial. Folosirea rigolei în studierea distribuţiei timpului de staţionare a fost impusă de necesitatea urmăririi influenţei variaţiei unghiului de înclinaţie, variaţie care apare pe spirele suprafeţelor elicoidale pe direcţie radială.

Metoda de determinare a timpului mediu de staţionare s-a bazat pe tehnica impuls — răspuns, utilizînd un trasor adecvat [33].

Cu datele experimentale obţinute s-au calculat mărimile:

$$\bar{t} = \frac{\sum t \cdot c}{\sum c} \quad (4)$$

$$E_{(t)} = \frac{c}{\sum c \cdot \Delta t} \quad (5)$$

$$\theta = t/\bar{t} \quad (6)$$

$$E_{(\theta)} = \bar{t} \cdot E_{(t)} \quad (7)$$

$$I_{(\Theta)} = 1 - \sum E_{(\theta)} \cdot \Delta\theta \quad (8)$$

$$F_{(\theta)} = 1 - I_{(\theta)} = \sum E_{(\theta)} \cdot \Delta\theta \quad (9)$$

Interpretarea rezultatelor

1. *Distribuţia timpilor de staţionare a fazei solide în rigola pneumatică*

Din prelucrarea rezultatelor obţinute experimental sub forma curbelor *E*, *F*, *I*, în funcţie de θ, se redau în figurile 1—5 distribuţiile vîrstelor pentru diferite materiale. Din figuri se observă că, în funcţie

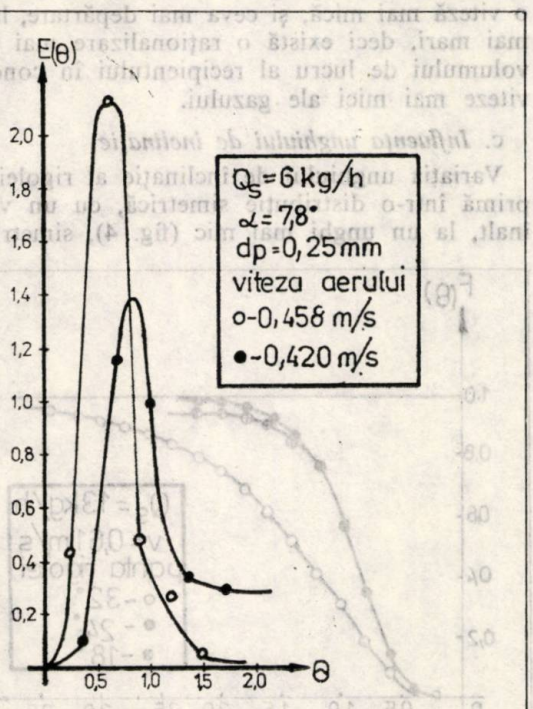


Fig. 1. Curbele „*E*" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare în rigolă, pentru nisip, în funcţie de viteza aerului.

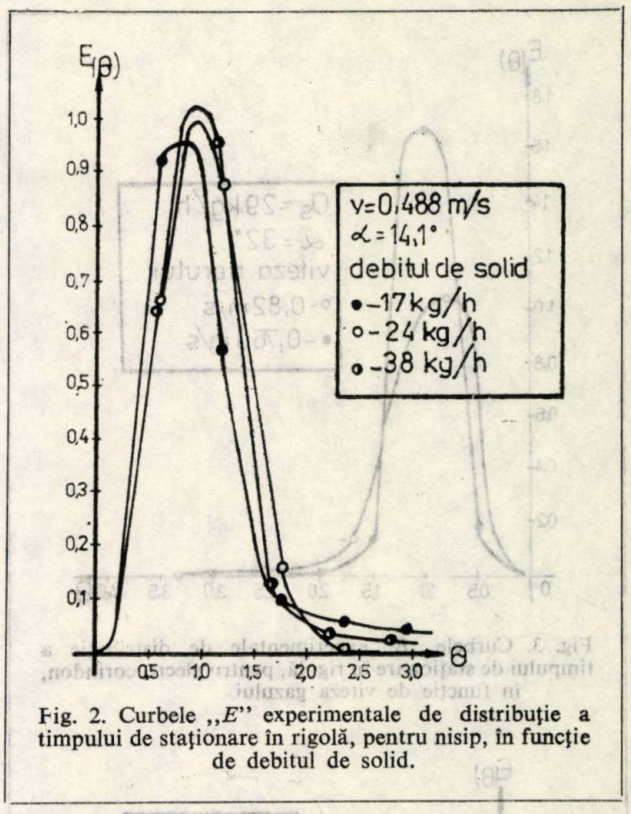


Fig. 2. Curbele „*E*" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare în rigolă, pentru nisip, în funcţie de debitul de solid.

de o serie de factori constructivi şi funcţionali, predomină o distribuţie a timpului de staţionare relativ îngustă pentru toate categoriile de granulaţii.

Modificarea debitelor de solid, a vitezei de fluidizare, a unghiului de înclinaţie al rigolei, respectiv al spirei, va determina unele aspecte caracteristice în configuraţia curbelor de distribuţie a timpilor de staţionare. Astfel, datorită acestor parametri, „coada" curbelor va prezenta o formă mai mult sau mai puţin alungită (dovadă a zonelor stagnante), vîrful curbelor mai ascuţit sau mai aplatizat, arătînd împrăştierea distribuţiei timpului de staţionare, deplasarea acestuia spre valoarea $\theta = 1$ etc. În unele cazuri, apare o simetrie a curbelor, o descreştere mai mult sau mai puţin accentuată şi alte aspecte specifice fenomenelor din utilaj.

Toate aceste observaţii sînt urmări ale unei curgeri specifice a solidelor granulare prin rigolă, fapt care va fi relatat în continuare.

Comparînd rezultatele experimentale se deduc unele influenţe şi comportări ale sistemului analizat, care vor determina în final alegerea modelului de curgere a materialelor în utilaj.

Dintre curbele de distribuţie a vîrstelor obţinute prin experimentările efectuate se analizează numai cîteva, mai semnificative, în interdependenţa dintre forma lor şi fenomenul cauzal.

a. *Influenţa debitului de solid*

O scădere a debitului de alimentare a solidului, la acelaşi unghi al rigolei, determină o reţinere mai mare a particulelor de solid în sistem, evidenţiată prin alura părţii finale a „cozii" curbelor care sînt relativ depărtate de axa timpului adimensional (θ) (fig. 1 şi 2). În cazul materialelor cu o densitate mai ridicată (exemplu electrocorindon), modificarea debi-

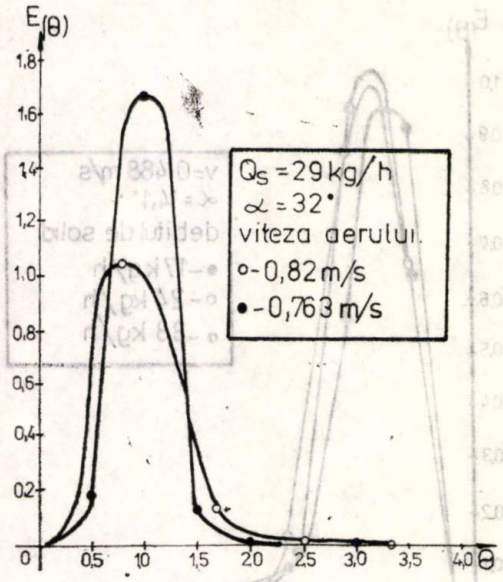


Fig. 3. Curbele „*E*" experimentale de distribuție a timpului de staționare în rigolă, pentru electrocorindon, în funcție de viteza gazului.

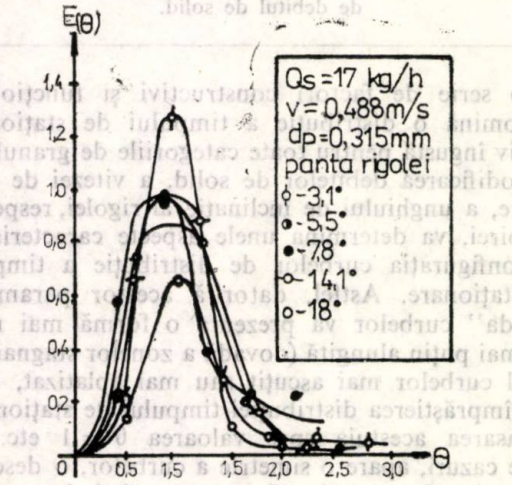


Fig. 4. Curbele „*E*" experimentale de distribuție a timpului de staționare în rigolă, pentru nisip, în funcție de panta rigolei.

tului de solid nu este concludentă în evaluarea stagnării în sistem.

Referitor la poziția vîrfurilor curbelor în dependență cu debitul de material, se observă o deplasare a acestora spre $\theta = 1$, ceea ce relevă că volumul efectiv al utilajului corespunde cu cel dat prin timpul mediu de staționare, conform relației:

$$\bar{t}_1 = \frac{V}{Q_{sv}} \qquad (10)$$

Se desprinde, însă, o ușoară diferențiere în amplitudinea vîrfurilor, care au o valoare crescută, de regulă, la un debit mare și mai redusă, pentru un debit mai mic. Aceasta denotă o distribuție mai îngustă a timpului de staționare, pe măsură ce debitul crește, caracteristic pentru un sistem cu mai multe etaje; bineînțeles, trebuie avute în vedere natura materialelor utilizate, precum și alte condiții de lucru.

La unele curbe apare o rapidă convergență a părții finale spre zero, deci o stagnare mai redusă. În același timp, apare o întindere în spectrul distribuției timpului de staționare a particulelor solidc, determinată de neuniformitățile vitezelor solidelor, care, la rîndul lor, sînt condiționate de existența unor zone de curgere distincte; aceasta corespunde cu o mai bună omogenizare pe rigolă.

b. *Influența vitezei agentului de fluidizare*

O analiză comparativă efectuată în acest caz arată că, odată cu micșorarea vitezei agentului fluidizant, curbele prezintă un vîrf mai puțin accentuat, care scoate în relief o mai largă distribuție a timpului de staționare a materialului în zona de amestecare. În unele situații, însă, condiționate în speță de caracteristicile granulelor, apare o inversare a înălțimii vîrfurilor curbelor, adică pentru valori mai mici ale vitezei gazului vîrful este mai înalt, îngustîndu-se astfel distribuția timpului de staționare (fig. 3).

Împrăștierea distribuției vîrstelor se poate datora vitezelor diferite ale solidelor în diferitele zone ale stratului. În marea majoritate a curbelor, se consemnează, în dependența lor de viteza gazului, prezența unei „cozi" alungite și mai depărtate de axa θ, cu atît mai mult cu cît viteza este mai mică, deci volumul zonelor moarte se accentuează pe măsură ce se micșorează viteza gazului (fig. 1). Aspectul desprins aici este bine confirmat de forma curbelor F_θ și I_θ, din care se observă că, la o viteză mai mică, curba prezintă o parte finală foarte alungită, în raport cu cea a curbei pentru viteză mai mare.

Influența vitezei gazului asupra poziției vîrfului față de $\theta = 1$ se răsfrînge printr-o situare a vîrfurilor curbelor în apropiere de această valoare, pentru o viteză mai mică, și ceva mai depărtate, la viteze mai mari, deci există o raționalizare mai bună a volumului de lucru al recipientului în condiții de viteze mai mici ale gazului.

c. *Influența unghiului de înclinație*

Variația unghiului de înclinație al rigolei se exprimă într-o distribuție simetrică, cu un vîrf mai înalt, la un unghi mai mic (fig. 4), simetrie care

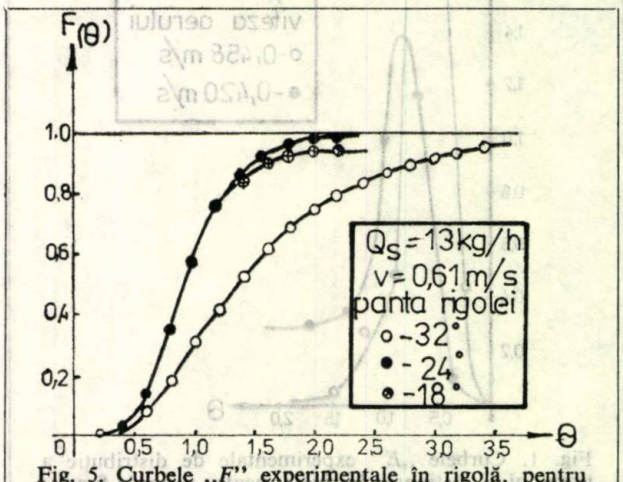


Fig. 5. Curbele „*F*" experimentale în rigolă, pentru polietilenă, în funcție de unghiul de înclinație al rigolei.

conferă o uniformitate în timpii de staţionare a granulelor.

În opoziţie cu această simetrie, „coada" alungită este caracteristică mai degrabă unghiurilor mai mari, pentru diametre mai mari, evidenţiată clar în forma curbelor $F(\theta)$ (fig. 5). Scăderea mai lină a „cozii" poate fi cauzată şi de o antrenare a solidului, cu o întîrziere în curgere, deci o stagnare a acestuia, după care revine în strat.

Valorile vîrfurilor distribuţiei se situează în exclusivitate, pentru toate unghiurile, în apropierea lui $\theta = 1$, ceea ce implică faptul că, indiferent de unghi, volumul efectiv al rigolei corespunde cu cel dat prin timpul mediu de staţionare (rel. 10).

2. *Distribuţia timpilor de staţionare a fazei solide în coloanele de fluidizare*

Spirele — elemente componente esenţiale ale suprafeţelor elicoidale — sînt delimitate de diferite unghiuri, în funcţie de pasul acestora, iar numărul spirelor de-a lungul coloanei diferă pentru cele trei suprafeţe elicoidale (de aceeaşi înălţime totală) [34].

Pe fiecare din aceste suprafeţe elicoidale, respectiv coloane, s-a efectuat un număr mare de experienţe, cu trei tipuri de materiale solide: nisip, polietilenă, electrocorindon şi cu agentul fluidizant — aer. Prelucrarea datelor experimentale a condus la o multitudine de curbe de distribuţie a vîrstelor, pentru diferite condiţii de lucru (debite de solid, viteze ale aerului, granulaţii şi densităţi variabile).

Pe direcţie radială apar două variabile dependente: unghiul de înclinaţie şi lungimea traseului; acestea vor crea repercusiuni asupra distribuţiei timpului de staţionare în coloane, faţă de rigola pneumatică. Valoarea unghiului de înclinaţie variază crescător de la peretele tubului exterior spre cilindrul interior,

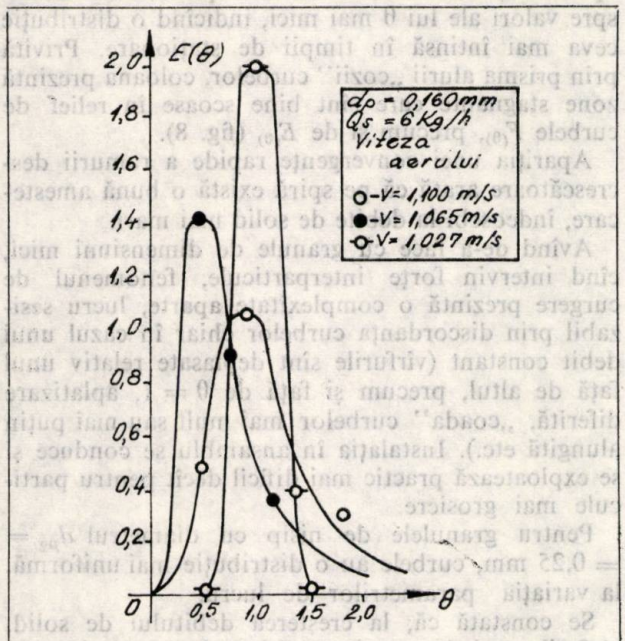


Fig. 6. Curbele „E" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}160$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 6$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

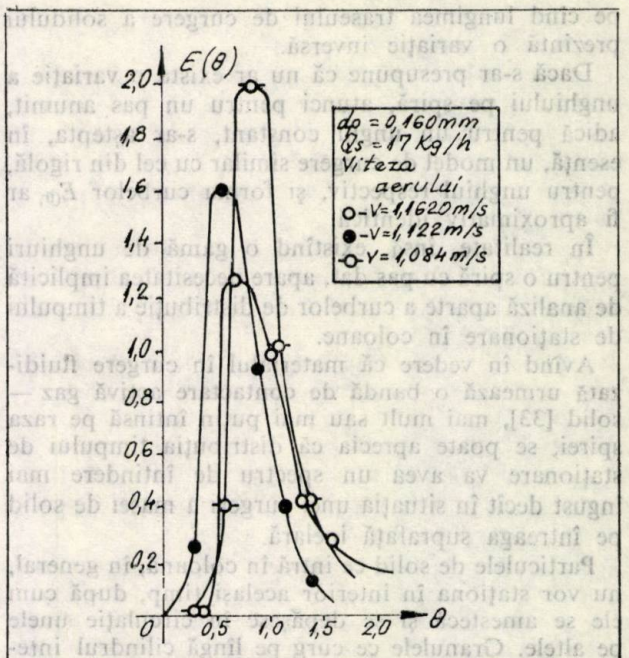


Fig. 7. Curbele „E" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particulele de nisip cu $d_p = 0{,}160$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 17$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

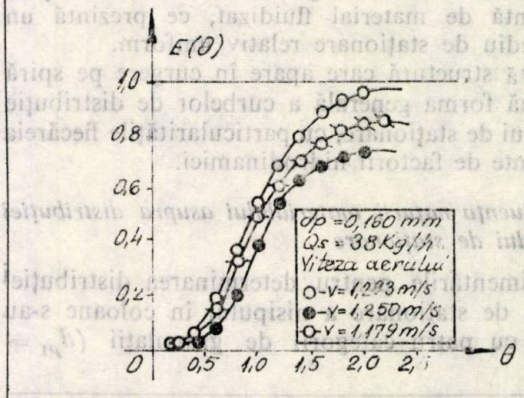


Fig. 8. Curbele „F" experimentale pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}160$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 38$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

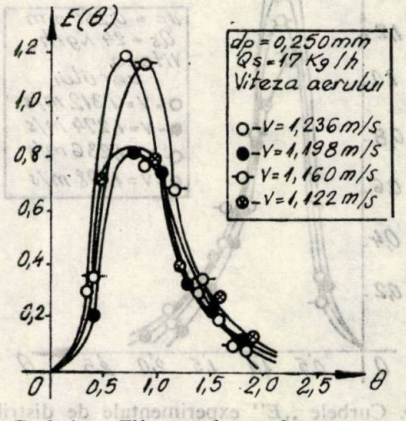


Fig. 9. Curbele „E" experimentale pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}250$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 17$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

pe cînd lungimea traseului de curgere a solidului prezintă o variaţie inversă.

Dacă s-ar presupune că nu ar exista o variaţie a unghiului pe spiră, atunci pentru un pas anumit, adică pentru un unghi constant, s-ar aştepta, în esenţă, un model de curgere similar cu cel din rigolă, pentru unghiul respectiv, şi forma curbelor $E_{(\theta)}$ ar fi aproximativ identică.

În realitate, însă, existînd o gamă de unghiuri pentru o spiră cu pas dat, apare necesitatea implicită de analiză aparte a curbelor de distribuţie a timpului de staţionare în coloane.

Avînd în vedere că materialul în curgere fluidizată urmează o bandă de contactare activă gaz — solid [33], mai mult sau mai puţin întinsă pe raza spirei, se poate aprecia că distribuţia timpului de staţionare va avea un spectru de întindere mai îngust decît în situaţia unei curgeri a masei de solid pe întreaga suprafaţă inelară.

Particulele de solid ce intră în coloană, în general, nu vor staţiona în interior acelaşi timp, după cum ele se amestecă şi se depăşesc în circulaţie unele pe altele. Granulele ce curg pe lîngă cilindrul interior (în cantitate foarte mică) [34] staţionează în coloană un timp foarte scurt, pe cînd cele ce se deplasează pe lîngă peretele exterior au un timp de staţionare mult mai mare. Prin banda de fluidizare dintre cei doi cilindri curge elicoidal cantitatea preponderentă de material fluidizat, ce prezintă un timp mediu de staţionare relativ uniform.

Această structură care apare în curgere pe spiră determină forma generală a curbelor de distribuţie a timpului de staţionare, cu particularităţile fiecăreia dependente de factorii hidrodinamici.

a. *Influenţa naturii materialului asupra distribuţiei timpului de staţionare*

Experimentările pentru determinarea distribuţiei timpului de staţionare a nisipului în coloane s-au efectuat cu patru categorii de granulaţii (d_{p1} =

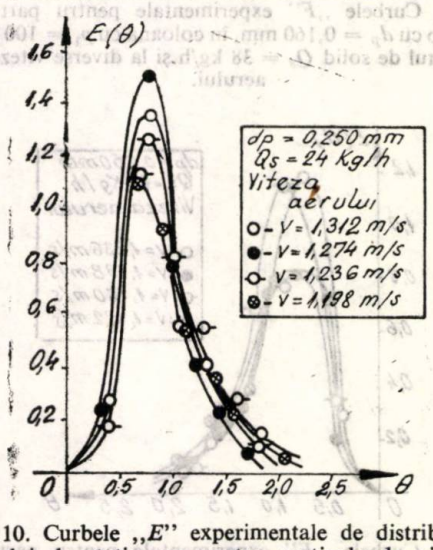


Fig. 10. Curbele „E" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particule de nisip cu d_p = 0,250 mm, în coloana cu p_1 = 100 mm, la debitul de solid Q_s = 24 kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

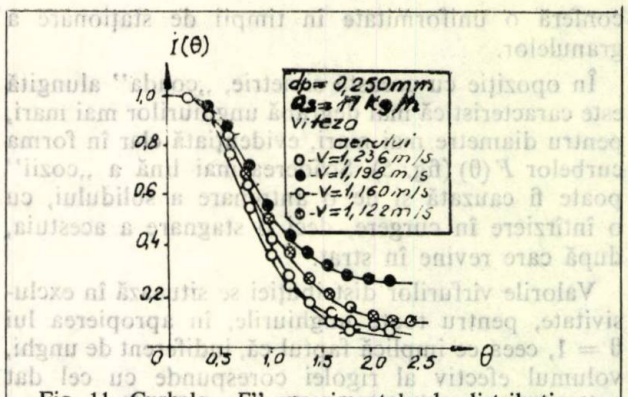


Fig. 11. Curbele „E" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particule de nisip cu d_p = 0,250 mm, în coloana cu p_1 = 100 mm, la debitul de solid Q_s = 17 kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

= 0,160 mm; d_{p2} = 0,250 mm; d_{p3} = 0,315 mm şi $d_p \geqslant$ 0,4 mm).

În figurile 6 şi 7 se prezintă curbele distribuţiei vîrstelor pentru granulaţia nisipului d_{p1} = 0,160 mm şi pentru coloana cu p_1 = 100 mm, la diferite debite de solid. O privire de ansamblu reliefează o asemănare a curbelor între ele prezentînd, însă, unele aspecte specifice, datorate condiţiilor de lucru.

Se constată că, la aceste granule, indiferent de debitul de solid, curbele $E_{(\theta)}$ prezintă o distribuţie îngustă a timpului de staţionare la viteze mici ale aerului, cu un maxim pronunţat (în opoziţie cu rigola) al acestora şi deplasat spre $\theta = 1$, ducînd la o simetrie mai mare, deci la o uniformitate în distribuţia timpilor şi, implicit la o valorificare mai bună a volumului de lucru. Odată cu creşterea vitezei aerului, vîrful este situat mai jos şi curba este mai aplatizată, concomitent cu o deplasare a vîrfului spre valori ale lui θ mai mici, indicînd o distribuţie ceva mai întinsă în timpii de staţionare. Privită prin prisma alurii „cozii" curbelor, coloana prezintă zone stagnante care sînt bine scoase în relief de curbele $F_{(\theta)}$, precum şi de $E_{(\theta)}$ (fig. 8).

Apariţia unei convergenţe rapide a ramurii descrescătoare arată că pe spiră există o bună amestecare, îndeosebi la debite de solid mai mari.

Avînd de-a face cu granule de dimensiuni mici, cînd intervin forţe interparticule, fenomenul de curgere prezintă o complexitate aparte, lucru sesizabil prin discordanţa curbelor chiar în cazul unui debit constant (vîrfurile sînt deplasate relativ unul faţă de altul, precum şi faţă de $\theta = 1$, aplatizare diferită, „coada" curbelor mai mult sau mai puţin alungită etc.). Instalaţia în ansamblu se conduce şi se exploatează practic mai dificil decît pentru particule mai grosiere.

Pentru granulele de nisip cu diametrul d_{p2} = = 0,25 mm, curbele au o distribuţie mai uniformă. la variaţia parametrilor de lucru.

Se constată că, la creşterea debitului de solid, vîrfurile curbelor se situează la valori mai ridicate, atrăgînd după sine o restrîngere în distribuţia timpului de staţionare a materialelor în zona de amestecare, şi totodată ele sînt mai depărtate de $\theta = 1$ (fig. 9—10).

Variația vitezei agentului de fluidizare nu are influență clară în analiza distribuției timpilor de staționare (în acest caz). Ca în toate situațiile, și aici se desprinde faptul că sistemul studiat conține zone moarte (din „coada" curbelor), evidențiate bine prin diagramele $I_{(\theta)}$ (fig. 11).

În cazul granulelor cu diametrul $d_{p3} = 0{,}315$ mm avem de-a face în cea mai mare parte cu o distribuție largă a timpului de staționare, curbele fiind mai aplatizate și cu vîrfurile deplasate spre valori ale lui θ mai mici. Stagnarea este evidentă și se reliefează limpede prin curbele $F_{(\theta)}$ și $I_{(\theta)}$, precum și din „cozile" destul de alungite ale curbelor $E_{(\theta)}$ (fig. 12—13).

La granulele de nisip cu diametrul $d_{p4} \geqslant 0{,}4$ mm, apare din nou o simetrie în curbele distribuției timpului de staționare, cu vîrfurile ascuțite, plasate spre $\theta = 1$, o stagnare ceva mai redusă, deci în ansamblu o funcționare a coloanei mai bună (fig. 14—15).

Timpii medii de staționare a particulelor sînt destul de uniformi, exceptînd debitele mici de solid.

Din analiza efectuată se poate desprinde că variația granulației aceluiași tip de material nu prezintă o modificare sistematică a formei curbelor, aceasta fiind vădit influențată de alți factori de lucru (debite, viteze ale gazului, pas etc.).

Folosirea granulelor de polietilenă, care au o densitate mult mai mică decît nisipul, dar un diametru mediu al granulelor mult mai mare ($\overline{d}_p = 3{,}5$ mm), nu determină un mod deosebit de curgere în coloană și, ca atare, forma curbelor de distribuție a timpului de staționare păstrează, în esență, caracteristicile celor pentru nisip.

Totuși, din figura 16 se vede că o viteză mai mică a aerului realizează o deplasare a vîrfului spre $\theta = 1$ și, deci, o distribuție mai îngustă, pe cînd valoarea mai mare a vitezei deplasează vîrful spre stînga, cu o alungire în „coada" curbei, conducînd la stagnări, în unele zone de pe spiră. Creșterea vitezei aerului, la $p_1 = 100$ mm, determină o modificare progresivă a vitezei de curgere a solidului, aceasta crescînd de la unghiurile mai mici spre cele

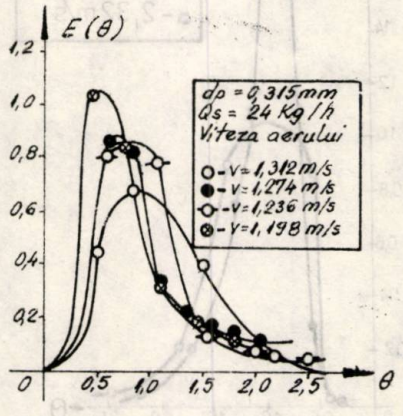


Fig. 12. Curbele „E" experimentale de distribuție a timpului de staționare pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}315$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 24$ kg/h și la diverse viteze ale aerului.

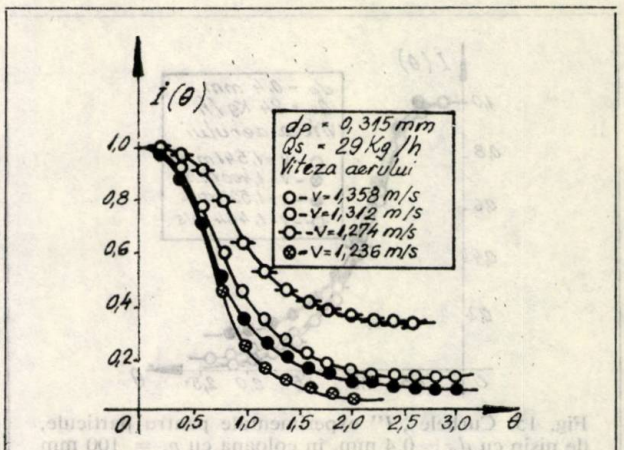


Fig. 13. Curbele „I" experimentale pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}315$ mm, în coloane cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 29$ kg/h și la diverse viteze ale aerului.

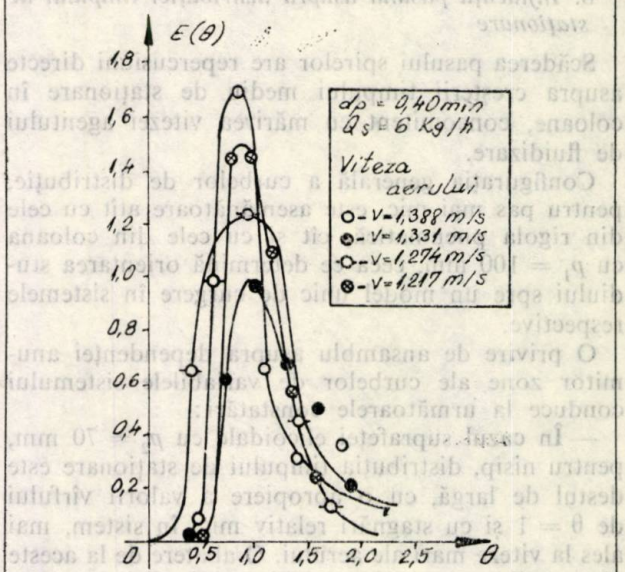


Fig. 14. Curbele „E" experimentale de distribuție a timpului de staționare pentru particule de nisip cu $d_p = 0{,}40$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 6$ kg/h și la diverse viteze ale aerului.

mai mari. Apare o „scurtare" a duratei de staționare a solidelor ce vor curge prin zona unghiurilor mari, cu deplasarea vîrfurilor curbelor spre valori mai mici ale lui θ, și, în același timp, apare o „stagnare" crescută pentru particulele în curgere prin zonele situate spre tubul exterior (pentru a căror fluidizare sînt necesare viteze și mai mari), fapt reliefat de „coada" alungită.

Electrocorindonul — un material foarte dens ($\rho_p = 4000$ kg/m^3) — implică condiții de lucru mai severe, în mod deosebit la viteza aerului. Creșterea acesteia se răsfrînge într-o distribuție a timpilor de staționare mai uniformă, cu o valoare mare a vîrfurilor curbelor E și o oarecare simetrie; scăderea vitezei duce la o întindere în spectrul distribuției timpului de staționare a granulelor și la o stagnare mai prelungită („coada" curbei mai alungită) (fig. 17).

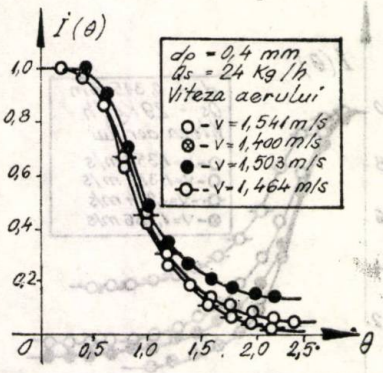


Fig. 15. Curbele „*I*" experimentale pentru particule, de nisip cu $d_p = 0{,}4$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm la debitul de solid $Q_s = 24$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

b. *Influenţa pasului asupra distribuţiei timpului de staţionare*

Scăderea pasului spirelor are repercusiuni directe asupra creşterii timpului mediu de staţionare în coloane, concomitent cu mărirea vitezei agentului de fluidizare.

Configuraţia generală a curbelor de distribuţie, pentru pas mai mic, este asemănătoare atît cu cele din rigola pneumatică, cît şi cu cele din coloana cu $p_1 = 100$ mm, ceea ce determină orientarea studiului spre un model unic de curgere în sistemele respective.

O privire de ansamblu asupra dependenţei anumitor zone ale curbelor de variabilele sistemului conduce la următoarele constatări:

— În cazul suprafeţei elicoidale cu $p_2 = 70$ mm, pentru nisip, distribuţia timpului de staţionare este destul de largă, cu o apropiere a valorii vîrfului de $\theta = 1$ şi cu stagnări relativ mici în sistem, mai ales la viteze mari ale aerului. O abatere de la aceste observaţii se remarcă la debite mai mici de solid, cînd stagnarea se accentuează, „coada" curbelor fiind mai alungită.

— Scăderea vitezei aerului influenţează favorabil distribuţia timpului de staţionare, prin uniformizarea şi îngustarea acesteia, fapt reliefat de simetria curbelor şi de vîrful lor ascuţit.

— Pentru polietilenă se constată o uniformitate în distribuţia timpului de staţionare observabilă prin alura vîrfului curbelor şi prin convergenţă rapidă a zonei finale a acestora, de unde se deduce că pentru acest material, care prezintă o oarecare simetrie a granulei (de formă cilindrică), există o curgere uniformă pe spire.

— La suprafaţa elicoidală cu $p_3 = 40$ mm, pentru nisip, se observă că vîrfurile curbelor $E_{(\theta)}$ se apropie, în toate cazurile, de $\theta = 1$, deci volumul efectiv al spirelor se apropie de cel dat prin timpul mediu de staţionare (10). Pentru anumite condiţii de lucru (debite de solid şi aer mici), apare o convergenţă lentă şi alungită a părţii finale a curbelor ceea ce înseamnă că în aceste situaţii există o curgere neuniformă pe spire. În alte cazuri (viteze mari ale aerului şi debite ridicate ale solidelor), convergenţa este rapidă şi „coada" scurtă, paralel cu o restrîngere în distribuţia timpului de staţionare.

Din cele arătate se poate afirma că structura curgerii solidelor în rigola pneumatică şi în coloanele de fluidizare cu contact diferenţial prezintă un fenomen complex, care depinde de foarte mulţi factori. Elaborarea unui model care să descrie cît mai fidel fenomenul real este, deci, dificilă şi de aceea se vor testa mai multe modele.

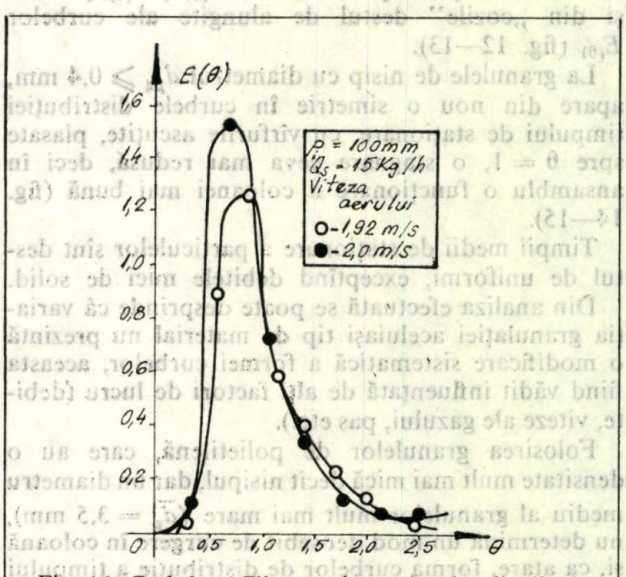


Fig. 16. Curbele „*E*" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particule de polietilenă ($\bar{d}_p = 3{,}5$ mm), în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul $Q_s = 15$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

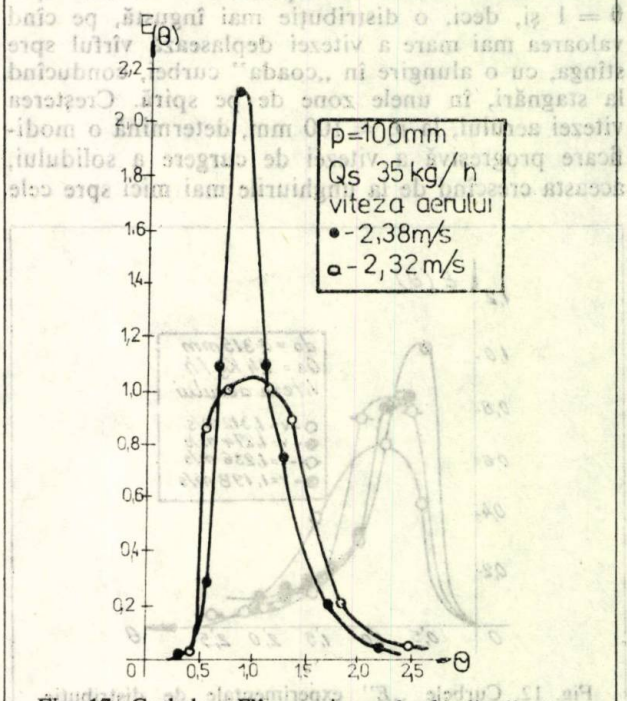


Fig. 17. Curbele „*E*" experimentale de distribuţie a timpului de staţionare pentru particule de electrocorindon ($\bar{d}_p = 1{,}6$ mm), în coloana cu $p_1 = 100$ mm, la debitul de solid $Q_s = 35$ kg/h şi la diverse viteze ale aerului.

Concluzii

Structura curgerii solidelor în rigola pneumatică şi în coloanele de fluidizare cu contact diferenţial prezintă un fenomen dependent de foarte mulţi factori.

Un debit mic de alimentare cu solid, în rigolă, la un unghi constant, determină o stagnare relativ accentuată, pentru un anumit tip de material.

Creşterea debitului de solid conduce la o distribuţie mai îngustă a timpului de staţionare — caracteristic sistemelor multietajate.

Pentru valori mici ale vitezei gazului se consemnează o distribuţie a timpilor de staţionare a solidelor mai largă sau mai restrînsă, în funcţie de natura granulelor. De asemenea, volumul, zonelor moarte se dezvoltă odată cu micşorarea vitezei agentului fluidizant.

Se apreciază că volumul de lucru al rigolei este mai bine raţionalizat în condiţii de viteze mici ale gazului.

Se poate obţine o uniformizare în timpii de staţionare a solidelor, lucrînd cu rigola la unghiuri de înclinaţie mai mici.

Stagnarea devine mai pregnantă pe măsură ce unghiul de înclinaţie al rigolei şi diametrul particulelor cresc.

În coloanele de fluidizare cu contact diferenţial, pentru un anumit tip de material, indiferent de debitul de solid, şi pentru granule cu diametrul mic, distribuţia timpilor de staţionare este uniformă şi îngustă, la viteze mici ale aerului.

Odată cu mărirea vitezei aerului, în general, apare o distribuţie mai întinsă, coloana prezentînd zone stagnante mai accentuate.

La debite de solid mari, apare o bună amestecare a particulelor pe spire.

La granule cu diametru mai mare, apare o distribuţie mai largă şi, uneori, o simetrie a curbelor de distribuţie, cu stagnări dependente de granulaţie. Variaţia granulaţiei aceluiaşi tip de material (în cazul nisipului) nu prezintă o modificare sistematică a formei curbelor de distribuţie, aceasta fiind vădit influenţată de alţi factori de lucru (debite, viteze, pas etc.).

Folosirea altui tip de material, cu diametrul granulelor mult mai mare (cazul polietilenei), implică o distribuţie îngustă la viteze mici ale agentului fluidizant, iar la viteze mari apar stagnări în unele zone pe spiră.

Materialele cu densităţi mari determină o uniformizare a distribuţiei, mai ales la viteze mari ale aerului; scăderea vitezei duce la o stagnare mai prelungită.

Scăderea pasului suprafeţei elicoidale, concomitent cu scăderea vitezei agentului de fluidizare favorizează uniformizarea distribuţiei timpilor de staţionare şi raţionalizarea volumului efectiv de lucru al spirei.

Notaţii

c — concentraţia trasorului, g/m^3
E — funcţia de distribuţie a vîrstelor la ieşirea din recipient (distribuţia timpului de staţionare a solidelor în recipient)
F — răspunsul adimensional al trasorului pentru o introducere în treaptă; fracţia de trasor în curentul de ieşire
I — funcţia de distribuţie a vîrstelor în interior
Q_{sv} — debitul volumic al granulelor, m^3/s
t — timpul la care s-au recoltat probele, min
$\bar{t}$ — timpul mediu de staţionare, min
V — volum, m^3
θ — timp adimensional.

Bibliografie

1. GHELLPERIN, A. I., GRAHOVSKII, V. M. şi DEMENTEEV, V. M. Khim. Prom. (Moscova), **45**, nr. 5, 1969, p. 371.
2. LIM, C. J. şi MATHUR, K. B. A. I. Ch. E. J., **22**, nr. 4, 1976, p. 674.
3. RAGHURAMAN, J. şi VARMA, Y. B. G. Chem. Eng. Sci., **28**, nr. 2, 1973, p. 585.
4. URBAN, J. C. şi GOMEZPLATA, A. Can. J. Chem. Eng. **47**, 1969, p. 353.
5. KAFAROV, V. V., SHESTOPALOV, V. V., REDDY, M., NARAYAN, P. şi BELKOV, V. P. Zh. Prikld. Khim. (Leningrad), **44**, nr 8, 1971, p. 1 809.
6. WITTHAUS, M., SCHÜGERL, K. şi SCHIEMAN, G. Verfahrenstechnik, **1**, nr. 5, 1967, p. 1.
7. WEIN, O. şi ULBRECHT, J. Collect. Czech. Chem. Commun., **37**, nr. 2, 1973, p. 412.
8. BIGG, D. şi MIDDLEMAN, S. I.E.C. Fundtls., **13**, nr. 1, 1974, p. 66.
9. LEVENSPIEL, O. „Chemical Reaction Engineering". John Wiley, Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
10. CÎRLOGANU, C. „Introducere în ingineria reactoarelor chimice". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
11. IORDACHE, O. şi SMIGHELSCHI, O. „Ecuaţiile fenomenelor de transfer de masă şi căldură". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
12. PRONSEIL, J. şi NOVOSAD, Z. Collect. Czech. Chem. Commun., **33**, 1968, p. 3 436.
13. MICHELSON, M. L. şi OSTERGAARD, K. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 65.
14. HARTMUT, M şi KLAUS, W. Chem. Tech. (Leipzieg), **24**, nr. 10, 1972, p. 605.
15. ARIS, R. şi AMUNDSEN, R. N. Am. Inst. Chem. Engrs. Journal, 3, 1957, p. 280.
16. TURNER, J. C. R. Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 549.
17. YOSHIDA, K., KUNII, D. şi LEVENSPIEL, O. I.E.C. fundtls, **8**, 1969, p. 402.
18. MOELER, W. G. şi DEALY, J. M. Canad. Journal of Chemical Engngg., **48** nr. 8, 1970, p. 356.
19. LIM, C. J. şi MATHUR, K. B. Canad. Journ. of. Chem. Engangg. **52**, 1974, p. 150.
20. LELLI, U. I.E.C. Fundtls., **4**, nr. 3, 1965, p. 360.
21. BRAUER, H., SCHIMIDT, M. şi VARMA, Y. B. G. Waerme Stoffuetertrag, **6**, nr. 3, 1973, p. 153.
22. ZALOUDIK, P. Coll. Czech. Chem. Commun. **39**, nr. 9, 1974, p. 416.
23. GIBBS, B. M. şi PERRY, M. G. A. I. Ch. E. Symposium Series, **67**, (116) ,1971, p. 46.
24. LETAN, R. şi KEHATE, E. A. I. Ch. E. Journal, **1**, 1969, p. 4.
25. KIM, S. D., BAKER, G. G. J. şi BERGOUGNOU, M. A. Chim. Ind. Genie Chim. **105**, nr. 25, 1972, p. 1783.
26. OSTERGRAAD, K. Chem. Eng. Sci., **20**, 1965, p. 165.
27. KASTANEK, F. şi ZHRADNIK, J. Coll. Czech. Chem. Commun. **38**, nr. 12, 1973, p. 3 725.
28. WEIN, O. şi ULBRECHT, J. Collect. Czech. Chem. Commun., **37**, nr. 10, 1972. p. 3 240.
29. KATTAN, A. şi ADLER, R. J. Chem. Eng. Sci., **27**, nr. 5, 1972, p. 1 013.
30. BUFFAM, B. A. şi KROPHOLLER, H. W. Chem. Eng. Sci., **28**, nr. 4, 1973, p. 1 081.
31. JAMES, Mc. Cord. Chem. Eng. Sci., **27**, nr. 9, 1972, p. 1 613.
32. MICHAEL, M. şi MICHELSON, I. A. Chem. Engangg. Journal, **4**, 1972, p. 171.
33. TUDOSE, R. Z. şi TODEA, I. Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 4, 1972, p. 346.
34. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 8, 1985, p. 739.

Intrat în redacţie: 17.X.1983

COSTEL SÂRBU
CONSTANTIN MARUȚOIU
ZSOLT HEGEDÜS

Detecția prin diminuarea și stingerea fluorescenței a compușilor separați prin cromatografia pe strat subțire

I. Utilizarea luminoforilor anorganici

C.Z.: 543.544:535.371

Sînt discutate problemele legate de detecția compușilor separați prin cromatografie pe strat subțire prin fenomenul de „diminuare" și stingere a fluorescenței. Se arată că luminoforii anorganici îndeplinesc cel mai bine condițiile cerute pentru a putea fi utilizați în cromatografia pe strat subțire. Sînt prezentate plăcile cu amestec de luminofori anorganici, care măresc considerabil selectivitatea și sensibilitatea acestor metode.

The paper discusses the detection by means of the „diminishing and darkening phenomenon of the fluorescence of the compounds separated by thin layer chromatography. The paper shows that the inorganic luminophores meet the conditions necessary to their use in thin layer chromatography. The plates with a mixture of inorganic luminophores are also presented, the luminophores significantly increasing the selectivity and the sensitivity of these methods.

Обсуждаются проблемы, связанные с определением соединений, разделенных тонкослойной хроматографией, при помощи явления «уменьшения» и гашения флуоресценции. Указывается, что неорганические люминофоры выполняют лучше всех требования, предъявляемые для применения в тонкослойной хроматографии. Представлены пластинки со смесями неорганических люминофоров, значительно увеличивающих селективность и чувствительность этих методов.

Cromatografia pe strat subțire (CSS), caracterizată prin variabilitate și posibilități multiple de utilizare, s-a dezvoltat într-un ritm accelerat în ultimii ani, această metodă ar trebui să fie folosită în orice laborator, indiferent de profilul lui, și, în special, în laboratoarele de chimie organică, biologice, biochimice, farmaceutice sau în acelea care se ocupă cu studiul poluării. În analiza materialelor biologice (sînge, ser, plasmă, urină, fecale etc.), de exemplu, practic nu mai există, astăzi, nici o clasă de substanțe pentru care să nu se fi încercat cel puțin o metodă cromatografică pe strat subțire.

În CSS, ca de altfel în orice metodă cromatografică, două etape sînt decisive: separarea și detecția. Trebuie, însă, subliniat faptul că în CSS. separarea propriu-zisă și detecția (vizualizarea) sînt despărțite în spațiu și timp, prin urmare selectivitatea metodei se compune din selectivitatea separării (o caracteristică intrinsecă a cromatografiei) și specificitatea detecției. Aceasta aduce avantaje considerabile în ceea ce privește universalitatea metodei.

După developare, în CSS urmează detecția compușilor separați, în vederea identificării și determinării lor. Vizualizarea cromatogramelor se poate realiza pe diferite căi. Metoda utilizată într-un caz specific, însă, va depinde de tipul de compuși separați, de natura fazei staționare și de scopul cromatogramei. Majoritatea metodelor de vizualizare implică un reactiv de pulverizare, dar există și alte posibilități, de cele mai multe ori superioare primelor. Pentru vizualizarea compușilor necolorați, s-a dezvoltat un mare număr de reacții de culoare și în fiecare an apar altele. Cu toate acestea, reacțiile de culoare rezolvă numai parțial problemele legate de sensibilitatea și selectivitatea, în primul rînd, a unei analize în CSS De aceea, s-au dezvoltat alte metode care să depășească aceste neajunsuri principale.

O metodă de vizualizare ideală pentru CSS trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

— să permită detecția unor cantități mici din substanțele separate;

— să realizeze pe cît posibil „colorarea" diferită a compușilor separați;

— suprafața vizualizată să aibă un contur net;

— să realizeze un contrast satisfăcător între suprafața vizualizată și fond;

— să realizeze o suprafață vizibilă (spot) destul de stabilă și potrivită pentru măsurători cantitative, dacă se dorește și aceasta.

Touchstone [1] clasifică metodele de vizualizare în două mari categorii: *metode fizice* (cum ar fi vizualizarea prin iradiere cu lumină ultra-

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU și dr. chim. ZSOLT HEGEDÜS, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

violetă) şi *metode chimice* (cum ar fi reacţia cu acid sulfuric sau reacţia de diazotare — cuplare etc.).

Avînd în vedere, însă, diversitatea metodelor de vizualizare, alte două, cel puţin, subclasificări se pot face în cadrul fiecăreia din cele două categorii amintite: *metode distructive* — care schimbă în permanent identitatea chimică a substanţelor ce urmează a fi analizate; de exemplu, arderea cu acid sulfuric, şi *metode nedestructive* — care nu produc nici o schimbare în identitatea chimică a substanţelor vizualizate; de exemplu, utilizarea vaporilor de iod.

Vizualizarea în lumină ultravioletă este nedestructivă pentru majoritatea substanţelor care se pretează la această metodă; lumina ultravioletă poate, însă, rearanja unele steroide, vitamine sau alte substanţe organice mai sensibile la acest tip de radiaţii. Faţă de analiza în domeniul vizibil, detecţia, identificarea şi determinarea în ultraviolet a compuşilor separaţi prin CSS oferă posibilităţi mai largi, şi anume:

1) analiza compuşilor fluorescenţi: aceştia absorb în ultraviolet şi emit în vizibil;

2) analiza prin diminuarea şi stingerea fluorescenţei stratului subţire; în acest caz stratul subţire este fluorescent, iar compuşii separaţi prezintă absorbţie în ultraviolet sau interacţionează cu luminoforul din stratul subţire;

3) analiza prin marcare (labelling); în acest caz, compuşii separaţi nu absorb în ultraviolet; ei devin fluorescenţi ulterior, în urma unei reacţii bine definite;

4) alte tehnici: aici se includ diverse tratamente prin care compuşii fie devin fluorescenţi, fie sting fluorescenţa sau pur şi simplu îşi pierd aceste proprietăţi.

Deşi analiza compuşilor separaţi prin CSS, în ultraviolet, oferă o serie de avantaje superioare altor metode, s-a dezvoltat relativ recent, iar aparatura necesară determinărilor cantitative a devenit disponibilă numai în ultimii ani.

Această lucrare se ocupă, în special, de detecţia substanţelor separate prin CSS, prin diminuarea şi stingerea fluorescenţei stratului subţire.

Diminuarea şi stingerea fluorescenţei

Dacă compuşii separaţi prin CSS absorb în ultraviolet şi emit lumină fluorescentă în domeniul vizibil al radiaţiilor electromagnetice, detecţia lor nu ridică probleme, dimpotrivă, examinînd placa în ultraviolet, se pot detecta cantităţi foarte mici din compuşii analizaţi, datorită fluorescenţei lor naturale.

Dacă compuşii absorb în ultraviolet fără apariţia unei emisii luminiscente, există posibilitatea de a-i detecta şi analiza folosind straturi subţiri amestecate — impregnate cu luminofori. Luminoforii sînt pulberi cristaline anorganice sau compuşi organici care transformă energia radiantă incidentă (de obicei, din domeniul ultraviolet) în lumină vizibilă. În acest caz, stratul subţire apare fluorescent (culoarea fiind dictată de luminoforul folosit), iar compuşii separaţi apar sub formă de pete (spoturi) întunecate. Sensibilitatea acestei metode depinde de mai mulţi factori, printre care decisivi sînt absorbtivităţile molare şi coincidenţa dintre spectrul de excitaţie al luminoforului utilizat şi spectrele de absorbţie ale substanţelor ce urmează a fi analizate. Evident, sursa de lumină ultravioletă trebuie să emită în acelaşi domeniu [2].

În acest scop s-au utilizat o gamă foarte largă de luminofori şi diverse surse de lumină ultravioletă, care pot emite în domenii înguste (spectru îngust) sau domenii largi (spectru continuu).

Luminofori anorganici

Deşi utilizarea luminoforilor în cromatografie a început cu cei de natură organică, totuşi, cei care s-au impus, folosindu-se şi astăzi pe scară largă, sînt cei anorganici. Luminoforii anorganici satisfac cel mai bine condiţiile pentru a putea fi utilizaţi cu eficienţă în cromatografie, şi anume:

— să nu modifice proprietăţile cromatografice ale fazei staţionare;

— să nu reacţioneze cu substanţele separate;

— să adere foarte bine la faza staţionară pentru a nu fi antrenaţi de faza mobilă;

— să fie stabili în timp şi rezistenţi la acţiunea solvenţilor din faza mobilă şi la temperatură.

Ideea vizualizării prin fenomenul de „diminuare" a fluorescenţei a venit de la faptul că zonele colorate devin vizibile prin aceea că absorb anumite lungimi de undă din lumina vizibilă. În mod analog, are loc un proces de absorbţie selectivă a substanţelor care absorb în ultraviolet. Dacă se reuşeşte să se facă vizibilă această absorbţie, atunci se poate obţine o imagine a substanţelor respective.

Primii care au folosit luminoforii anorganici, ce-i drept în cromatografia pe coloană, au fost Brockmann şi Volpers [3]. Ei au utilizat sulfura de zinc pentru a prepara alumină fluorescentă în treapta de activare I, deoarece luminoforii organici s-au dovedit nepotriviţi acestui scop, nerezistînd la temperatură ridicată. Drept sursă de lumină ultravioletă s-a folosit o lampă cu vapori de mercur, prevăzută cu un filtru dintr-o cuvă de cuarţ umplută cu clor.

În acelaşi timp, dar independent de Brockmann şi Volpers, Sease [4] testează trei tipuri de sulfură de zinc fluorescente folosind pentru aceasta un sistem optic de tip Beckmann, ca sursă ultravioletă, în scopul determinării lungimii de undă corespunzătoare fluorescenţei cele mai intense. Toate cele trei tipuri de sulfură s-au găsit a fi sensibile la aproximativ aceeaşi lungime de undă, 390 nm, şi respectiv, 330 nm, pentru un amestec silicagel-sulfură de zinc cu 2,5% ZnS. Compuşii studiaţi au fost cinamaldehida, salicilaldehida, nitrobenzen etc., iar ca sursă ultravioletă s-au folosit o lampă cu argon şi o lampă incandescentă. Într-o altă lucrare, Sease, [5], căutînd să extindă domeniul ultraviolet util al stratului, amestecă silicagelul cu sulfură de zinc, care manifestă absorbţie apreciabilă în domeniul 330—390 nm, cu silicat de zinc activat cu mangan, al cărui domeniu de excitare se situează la aproximativ 230—290 nm. Includerea atît a silicatului de zinc, cît şi a sulfurii de zinc oferă un silicagel fluorescent, al cărui dome-

niu de excitare este continuu de la 390 la 230 nm. Pe un astfel de silicagel, care conţine 2,5% din fiecare luminofor, au fost separate şi detectate 40 de amestecuri binare complicate, conţinînd 25 de compuşi. Iluminarea coloanei s-a realizat cu o lampă de hidrogen de la un spectrometru Beckmann, care producea un spectru continuu pînă sub 220 nm, lampa cu vapori de mercur dovedindu-se mai puţin eficientă în aceste cazuri. Mai mult, s-a stabilit că iluminarea cu o sursă ultravioletă continuă determină limite de detecţie mai coborîte faţă de iluminarea monocromatică.

Kirchner şi colaboratorii [6] au preparat fîşii cromatografice fluorescente folosind 19 g adsorbent, 1 g amidon, 0,15 g silicat de zinc şi 0,15 g sulfură de cadmiu şi zinc, pentru separarea şi detecţia unor compuşi organici nesaturaţi. Această tehnică este reluată de Miller şi colaboratorii [7] şi modificată de Stanley şi colaboratorii [8] pentru separarea şi detecţia difenilului din fructele citrice. Tehnica cromatofîşiilor a fost folosită cu succes şi de către Bickoff şi colaboratorii [9] în vederea caracterizării cumestrolului din extracte de plante.

Această tehnică pentru CSS a cunoscut o deosebită dezvoltare după anul 1960. O serie de luminofori anorganici au fost testaţi pentru cromatografie, cum sînt wolframatul de magneziu, halofosfaţii de cadmiu [10], silicatul de calciu activat cu mangan şi plumb [11].

Ludwig [12] foloseşte halofosfatul de calciu adăugînd 2—5% pentru silicagel şi alumină, iar pentru poliamidă, 5—10%. Se recomandă utilizarea luminoforului fin măcinat şi se menţionează că fluorescenţa nu depinde numai de luminofor, ci şi de eluent, variind de la cenuşiu pînă la roşu-oranj. Pe plăci astfel preparate, s-au vizualizat, după separare, vitamine, conservanţi organici din alimente, aminoacizi aromatici, fenilhidantoine, derivaţi purinici, precum şi derivaţi aromatici.

Pitra şi Sterba în lucrarea [13], descriu modul de preparare a straturilor subţiri fluorescente omogene. Avînd în vedere că luminoforul, silicat de zinc activat cu mangan comercial, se prezintă sub formă de pulbere, ale cărei granule depăşesc 10 μm, se impune prelucrarea acestuia, deoarece, pentru CSS, dimensiunile nu trebuie să depăşească 3 μm. În acest scop, luminoforul se prelucrează prin măcinare şi sedimentare. În funcţie de mărimea particulelor, se macină în prezenţa apei (măcinare umedă) uneori pînă la 20—30 h. Suspensia se filtrează pe hîrtie de filtru deasă. Materialul de pe hîrtia de filtru nu se usucă direct, deoarece s-ar ajunge din nou la aglomerarea particulelor. De aceea, se spală mai întîi cu alcool etilic, apoi cu eter şi se usucă, la început liber, în aer, apoi în etuvă, la 105°C. Pentru atingerea fluorescenţei optime se adaugă la adsorbant 1—2% luminofor. La început se amestecă cantitatea de luminofor cu numai 0,1 din cantitatea de adsorbant şi după un timp se adaugă şi restul de adsorbant.

Asupra plăcilor fluorescente, conţinînd silicat de zinc activat cu mangan, comercializate de firma Merck sub denumirea Kieselgel F_{254}, s-au făcut diverse studii pentru a se vedea care este influenţa luminoforului asupra proprietăţilor stratului subţire. Astfel, Landmark [14] a urmărit efectul concentraţiei luminoforului asupra valorilor R_f, ajungînd la concluzia că aceste valori se modifică relativ puţin odată cu creşterea concentraţiei de luminofor, în schimb timpul de developare creşte considerabil, ajungînd la 2 h pentru 10 cm distanţă de migrare. Într-o altă lucrare, Wollenweber [15] a arătat că anumiţi solvenţi, în afară de acizi şi baze, în special aceia care pot funcţiona ca agenţi complexanţi (acid oxalic, piridină etc.), pot stinge fluorescenţa stratului.

În general, aşa cum s-a putut constata, majoritatea luminoforilor anorganici nu deranjează determinările cantitative după extracţia chimică. Cu agenţi de extracţie apoşi şi acizi, luminoforii sînt parţial extraşi, putînd să deranjeze, de exemplu, în polarografie [16].

În scopul obţinerii unor plăci fluorescente pe un domeniu larg ultraviolet şi rezistente la acizi şi baze, Sârbu şi colaboratorii [17] au folosit fluorogermanatul de magneziu activat cu mangan, care prezintă fluorescenţă roşu-oranj atît la 254, cît şi la 366 nm. Pe aceste plăci s-au separat şi vizualizat în ultraviolet, la ambele lungimi de undă, unele 1,4-benzodiazepine [18], derivaţi ai dibenzofuranului [19, 20], precum şi impurităţile din acetazolamidă [21]. Noul tip de placă [22] pe bază de germanat de zinc şi magneziu activat cu mangan, ce manifestă fluorescenţă verde atît la 254, cît şi la 366 nm, comercializat de Institutul de Chimie Cluj-Napoca, este şi mai eficient.

Sărurile de uranil

Cu toate că fluorescenţa sărurilor de uranil este cunoscută de foarte mult timp, acestea fiind printre primii compuşi fluorescenţi studiaţi, folosirea lor în CSS este redusă. Se cunosc în literatură puţine indicaţii privind utilizarea sărurilor de uranil, cu toate că manifestă fluorescenţă verde intensă atît la 254, cît şi la 366 nm.

Paris [23] semnalează folosirea sărurilor de uranil pentru detecţia flavonelor glicozidice, iar Borysewicz [24] menţionează eficienţa acestora pentru vizualizarea unor aminopirine în ultraviolet. Scherz [25] face un studiu mai sistematic asupra posibilităţilor de utilizare a sărurilor de uranil, arătînd că o serie de compuşi din diferite clase pot fi vizualizaţi, dar că metoda se pretează cel mai bine la compuşii cu mai multe grupări —OH sau sisteme aromatice care prezintă absorbţie puternică în ultraviolet. Metoda de detecţie cu ajutorul sărurilor de uranil a fost reluată de către Tiwari şi colaboratorii [26] care au reuşit să vizualizeze o serie de flavone şi chinone cu grupări —OH adiacente la gruparea carbonil.

Folosirea sărurilor de uranil în CSS lărgeşte posibilităţile de detecţie în ultraviolet, prin aceea că permite vizualizarea atît a compuşilor care absorb la 254 sau 366 nm prin fenomenul de diminuare a fluorescenţei stratului subţire, cît şi a compuşilor care nu absorb în ultraviolet, dar pot interacţiona cu ionul uranil provocînd „stingerea"

propriu-zisă a fluorescenţei acestuia [27]. Liteanu şi colaboratorii au folosit sărurile de uranil pentru detecţia catecolaminelor [27], a unor agenţi complexanţi [28], precum şi a unor benzotioamide [29]. De asemenea, cu ajutorul sărurilor de uranil s-a reuşit detecţia foarte sensibilă a bazelor purinice la o limită de detecţie de 0,01 μg/spot, atît la 254, cît şi la 366 nm [30]. În toate cazurile, s-a folosit o soluţie apoasă de acetat de uranil 1%, iar ca sursă ultravioletă o lampă Camag.

Mecanismul diminuării fluorescenţei

În ceea ce priveşte mecanismul fenomenului, părerile nu diferă esenţial. Proba de analizat pe o placă cu luminofor absoarbe o parte din lumina ultravioletă incidentă, înainte ca aceasta să exercite luminoforul, aşa că luminoforul emite proporţional o fluorescenţă mai puţin intensă în zona cu substanţa adsorbită (fig. 1).

Totuşi, Brockmann şi Volpers susţineau în 1947, [3] că stratul de substanţă adsorbită este prea subţire şi, prin urmare, acest efect de „filtru" nu poate provoca singur diminuarea sau dispariţia fluorescenţei din zonele substanţelor adsorbite. Această afirmaţie se baza pe observaţia că o serie de substanţe incolore prezintă zone foarte întunecate la iluminarea cu lumină ultravioletă la 365 nm pe morin (o pentahidroxiflavonă) — alumină, deşi în soluţie absorbţia acestora la 365 nm este foarte redusă. Se ştie, însă, că absorbţia substanţelor în soluţie diferă de absorbţia acestora în stare solidă sau adsorbită [31].

Pe de altă parte, zonele devin vizibile datorită dispariţiei fluorescenţei, dar nu prin transformări chimice ireversibile, deoarece la spălarea coloanei zonele întunecate prezentau din nou fluorescenţă galben-strălucitoare.

Cercetările lui Tamura [32] au adus noi dovezi, arătînd că la baza fenomenului stă absorbţia de lumină concurentă. Pentru o determinare cît mai sensibilă, luminoforul este ales în aşa fel, încît maximul lui de excitare să coincidă cu maximul de absorbţie al substanţelor de analizat.

Plăci cu amestec de luminofori

Pornind de la aceste considerente şi de la faptul că luminoforii menţionaţi, deşi foarte utili la detecţia compuşilor separaţi prin CSS, pe un domeniu larg din ultraviolet, oferă, totuşi, o selectivitate redusă,

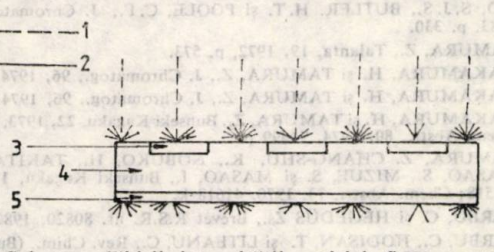


Fig. Schema slăbirii intensităţii emisiei fluorescente după Hezel [1]:

1 — radiaţia ultravioletă de excitare; *2* — radiaţia emisă; *3* — spot cromatografic; *4* — stratul de adsorbent în care este inclus indicatorul fluorescent; *5* — placa de sticlă.

deoarece substanţele separate apar pe stratul subţire ca pete întunecate, necolorate. Tamura a propus utilizarea unui amestec de luminofori pentru a creşte selectivitatea detecţiei. Pe plăci cu amestec de luminofori, există posibilitatea ca substanţele separate să apară colorate diferit, în funcţie de maximele lor de absorbţie.

Nakamura şi Tamura [33, 34], folosind plăci preparate cu silicagel şi amidon, ca liant, şi un amestec de luminofori pe bază de pirofosfat de stronţiu activat cu staniu (fluorescenţă albastră), silicat de zinc activat cu mangan (fluorescenţă verde) şi vanadat de itriu activat cu europiu (fluorescenţă roşie), în raportul 20:5:1, obţin o fluorescenţă aproape albă la iradiere în lumină ultravioletă provenită de la o lampă UV Pan, care produce radiaţii ultraviolete de la 254 la 400 nm. Pe asemenea plăci au fost detectaţi, ca spoturi colorate în cantităţi de 10^{-8}—10^{-11} mol, în acord cu spectrele lor de absorbţie în ultraviolet şi cu absorbtivităţile molare, un mare număr de compuşi cu sulf. Într-o altă lucrare [35], aceiaşi autori au folosit tehnica amestecului de luminofori pentru detecţia calitativă a unor ioni anorganici individual sau după separare, obţinînd limite de detecţie foarte coborîte.

Tamura şi colaboratorii [36] au folosit în acelaşi scop şi alte combinaţii de luminofori care emit lumină fluorescentă aproape albă, cînd se excită în ultraviolet, la 254 nm. Acestea au fost pirofosfat de stronţiu activat cu staniu, silicat de zinc activat cu mangan şi borarsenit de magneziu activat cu mangan, în raportul 12:3:2, şi vanadat de itriu activat cu europiu, galatat de magneziu activat cu mangan şi sulfură de zinc activată cu argint, în raportul 3:5:1. Sursa de radiaţii folosită a fost o lampă îmbunătăţită, confecţionată prin depunerea unui film, cu ajutorul acetilcelulozei, pe spatele lămpii cu vapori de mercur, format prin amestecarea a trei luminofori care absorb la 254 nm şi emit lumină ultravioletă de lungime de undă mai mare: $(Ca, Zn)_3 (PO_4)_2$/Tl (fluorescenţă maximă la 310 nm):$BaSiO_3$/Pb (350 nm):(Ba, Sr, Mg) SiO_3 SO_4/Pb (370 nm), în raportul 26,0:33,2:40,8%.

Avînd în vedere proprietăţile deosebite ale fluorogermanatului de magneziu activat cu mangan (fluorescenţă roşie), ale silicatului de zinc activat cu mangan (fluorescenţă verde) şi ale sulfurii de zinc activată cu argint (fluorescenţă albastră), s-au preparat plăci care manifestă fluorescenţă albă la 254 nm, pentru un raport procentual din aceşti luminofori de 6:9:2 [37]. Cu ajutorul acestor plăci, s-au separat şi detectat bazele purinice sub formă de spoturi colorate diferit [38] şi o serie de benzaldehide [39].

Amestecînd cu silicagel sau alumină un amestec de luminofori pe bază de fluorogermanat de magneziu activat cu mangan, germanat de zinc şi magneziu activat cu mangan (fluorescenţă verde), într-un raport procentual de 7:8:2, s-au preparat plăci care prezintă fluorescenţă albă atît la 254, cît şi la 366 nm. Pe aceste plăci s-au analizat unele 1,4-benzodiazepine.

Aşa după cum s-a arătat, există foarte mulţi luminofori anorganici care au fost încercaţi pentru detecţia compuşilor separaţi prin CSS prin feno-

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE LUMINOFORILOR UTILIZAŢI ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBŢIRE

Luminoforul	$\lambda_{max.}^{exc.}$, nm	$\lambda_{max.}^{em.}$, nm culoarea emisiei	Bibliografie
Sulfură de zinc activată cu argint, ZnS: Ag^+	365	450 albastră	[3–5]
Sulfură de zinc şi cadmiu, activată cu argint, Zn(Cd)S: Ag^+	380–410	525–550 verde-galben	[6–8]
Wolframat de calciu $CaWO_4$	254	420 albastră	[10]
Ortosilicat de zinc activat cu mangan, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	254	528 verde	[4, 5, 11, 13–16] Merck
Metasilicat de calciu activat cu plumb şi mangan, $CaSiO_3:Pb^{2+}$, Mn^{2+}	251	600 oranj	[11]
Halofosfaţi de calciu activaţi cu stibiu şi mangan, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl:Sb^{3+}$, Mn^{2+}	254	619 alb	[12]
Vanadat de itriu activat cu euopiu, YVO_4: Eu^{2+}	254,330	619 roşu	[32–36]
Fluorogermanat de magneziu activat cu mangan, $Mg_{28}Ge_{7,5}O_{38}F_{10}:Mn^{2+}$	254	635,665 roşu	[17–21, 37–39]
Germanat de zinc şi magneziu activat cu mangan $Zn(Mg)GeO_4:Mn^{2+}$	280	530 verde	[22]
Acetat de uranil $UO_2(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$	254,365	550 verde	[23–30]

menul de diminuare (slăbire) a fluorescenţei. În tabelul 1 sînt redaţi luminoforii care s-au dovedit cei mai promiţători pentru CSS, alături de caracteristicile lor principale, lungimile de undă din domeniul ultraviolet, la care excitarea este optimă $\lambda_{max}^{exc.}$ şi culorile emisiilor, respectiv lungimile de undă la care intensităţile emisiilor prezintă un maxim $\lambda_{max.}^{em.}$ Cu excepţia vanadatului de itriu, fluorogermanatului de magneziu şi germanatului de zinc şi magneziu, aceştia nu sînt rezistenţi la acizi şi baze. Labilitatea la acizi este defavorabilă, deoarece sistemele de acizi tari sînt adesea alese ca fază mobilă, iar pulverizarea cu acid sulfuric concentrat este un procedeu de rutină în CSS. Luminoforii labili la acizi sînt dizolvaţi sau descompuşi în timpul developării sau al procesului de pulverizare.

Pentru a rezolva aceste dificultăţi, O k u m u r a [40] a utilizat sticlă fluorescentă cristalizată parţial pe bază de ortosilicat de zinc, wolframat de calciu şi borat de cadmiu, în locul luminoforilor anorganici, pentru a prepara plăci sinterizate fluorescente rezistente la acizi. Cu ajutorul acestor plăci, s-au separat şi s-au vizualizat cantităţi foarte mici de hormoni steroizi, vitamine solubile în apă şi cationi anorganici, rezultatele fiind aproape identice cu cele obţinute pe plăci de silicagel Merck gata preparate. În mod asemănător, s-au preparat şi plăci sinterizate pe bază de amestec de luminofori, pe care s-au separat şi detectat sub formă de spoturi colorate vitamine solubile în apă şi cationi anorganici. Se afirmă că plăcile fluorescente sinterizate pot fi folosite repetat după spălare prin imersare în acid azotic sau amestec de acid cromic, fără nici o schimbare a proprietăţilor fluorescente sau cromatografice.

Bibliografie

1. TOUCHSTONE, J. C. şi DOBBINS, M. F., „Practic of Thin-Layer Chromatography", Wiley-Interscience, New York, 1978.
2. HEZEL, U., Angew. Chem., **85**, 1973, p. 334.
3. BROCKMANN, H. şi VOLPERS, F., Berichte, **88**, 1947, p. 77.
4. SEASE, J., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2 242.
5. SEASE, J., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 3 630.
6. KIRCHNER, J. G., MILLER, J. M. şi KELLER, H. J., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 420.
7. MILLER, J. M. şi KIRCHNER, J. G., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 2002.
8. STANLEY, W. E., VANMER, S. H. şi GENTILI, B., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **40**, 1957, p. 282.
9. BICKOFF, E. M., LYMAN, R. L., LIVINGSTON, A. L. şi BOOTH, A. N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3 969.
10. Neth. Appl. 6.414.438 (cl 6 oln) 1965; Chem. Abstr., 64, 1966, 4310 c
11. PRYDZ, S., J. Chromatog., **47**, 1970, p. 157.
12. LUDWIG, E., Z. Chem., **5**, 1965, p. 186.
13. PITRA, J. şi STERBA, J., Chem. Listy, **59**, 1965, p. 1 462.
14. LANDMARK, J. H., HOGNESTAD, A. K. şi PRYDZ, S., J. Chromatog., **46**, 1970, p. 267.
15. WOLLENWEBER, P., Oesterr. Chem. — Ztg., **66**, 1965, p. 207; Chem. Abstr., **66**, 1967, 32238 n.
16. OELSCHLÄGER, H., VOLKE, J. şi LIM, G. T., Arch. Pharm., **298**, 1965, p. 213.
17. SÂRBU, C., HEGEDÜS, Zs. şi MĂRUŢOIU, C., Brevet R.S.R. nr. 76495, 1980.
18. HODIŞAN, T., SÂRBU, C. şi NAŞCU, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 4, 1980, p. 383.
19. BALÁSZ ILEANA, FĂRCĂŞAN, V. şi SÂRBU, C., Studia Univ. Babeş-Boyai, Chemia, **1**, 1981, p. 24.
20. FĂRCĂŞAN, V., PAIU FLORICA, DONEA ADRIANA, SÂRBU, C. şi COMAN, G., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, **1**, 1982, p. 22.
21. SÂRBU, C., HODIŞAN, T., GOCAN, S. şi LITEANU, C., Farmacia, **2**, 1981, p. 105.
22. MĂRUŢOIU, C., SÂRBU, C. şi HEGEDÜS, Zs., Brevet R.S.R. nr. 83846, 1984.
23. PARIS, R., Prod. Pharm., **15**, 1960, p. 347.
24. BORYSEWICZ, S., Acta Polon. Pharm., **23**, 1966, p. 187.
25. SCHERZ, H. şi WEISZ, G., Mikrochim. Acta, **2**, 1967, p. 307.
26. TIWARI, K. P., MIROKA, P. K., RATHORE, Y. K. S. şi MASOOD, M., Chromatographia, **12**, 1979, p. 305.
27. SÂRBU, C., MĂRUŢOIU, C. şi LITEANU, C., Farmacia, **2**, 1984, p. 97.
28. SÂRBU, C., HORN, M. şi HANTZ, A., J. Chromatog., **322**, 1985, p. 272.
29. SÂRBU, C. şi MĂRUŢOIU, C., Farmacia, 1, 1986, p. 51.
30. SÂRBU, C. şi MĂRUŢOIU, C., Chromatographia, 20, 1985, p. 683.
31. HO, S. J. S., BUTLER, H. T. şi POOLE, C. F., J. Chromatog., **281**, 1983, p. 330.
32. TAMURA, Z., Talanta, **19**, 1972, p. 573.
33. NAKAMURA, H. şi TAMURA, Z., J. Chromatog., **96**, 1974, p. 195.
34. NAKAMURA, H. şi TAMURA, Z., J. Chromatog., **96**, 1974, p. 211.
35. NAKAMURA, H. şi TAMURA, Z., Bunseki Kagaku, **22**, 1973, p. 1356; Chem. Abstr., **80**, 1974, 90699 p.
36. TAMURA, Z. CHANG-SHU, K., NOBUKO, H., TAKITANI, S., MASAO, S., MIZUE, S. şi MASAO, I., Bunseki Kagaku, **19**, 1970, p. 518; Chem. Abstr., 73, 1970, 41618 k.
37. SÂRBU, C. şi HEGEDÜS Zs., Brevet R.S.R. nr. 80820, 1982.
38. SÂRBU, C., HODIŞAN, T. şi LITEANU, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **32**, nr. 6, 1981, p. 589.
39. SÂRBU, C., NAŞCU, H., HODIŞAN, T. şi LITEANU, C., Rev. Chim, (Bucureşti), **33**, nr. 10, 1982, p. 966.
40. OKUMURA, T., J. Chromatog., **184**, 1980, p. 37.

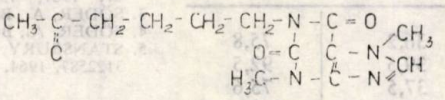
Intrat în redacţie: 30.XI.1985

scurte comunicări

ELENA CADIŞ, ANA VIORICA GHEORGHE, MARGARETA HERMAN

Sinteza Pentoxifilinului

1-(5-oxo-hexil)-Teobromina, cunoscută în terapeutică sub numele de Trental sau Pentoxifilin, este un vasodilatator periferic indicat în remedierea tulburărilor circulatorii periferice arteriale şi venoase. În afară de solubilitatea relativ bună în apă şi lipide, mai prezintă şi surprinzătorul efect de a solubiliza o serie de substanţe insolubile (cafeină, esteri ai acidului nicotinic etc.), uşurînd astfel administrarea lor [1].

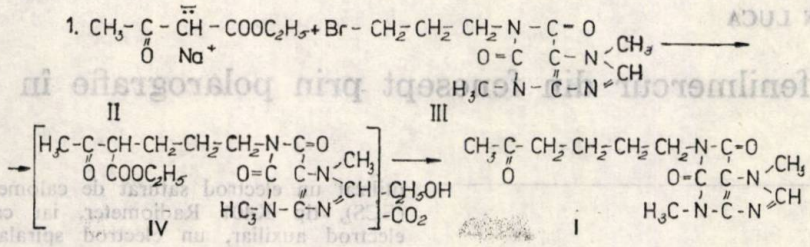


I

1[5-oxo-hexil] teobromina, Pentoxifilin, Trental

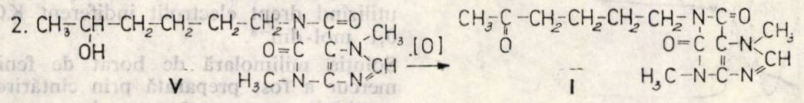
Produsul prezintă următoarea formulă chimică (I):

Avînd în vedere aceste deficienţe, s-a efectuat un studiu detaliat în vederea

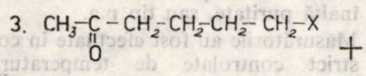


În ceea ce priveşte sinteza, în literatura de specialitate se indică următoarele metode:

stabilirii parametrilor optimi care să asigure randamente ridicate şi calitatea impusă de norme şi standarde naţionale

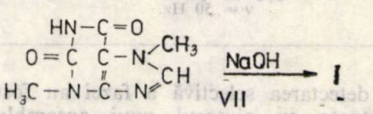


1. Condensarea gama-brom-propil-teobrominei (III) [2] cu esterul acetil-acetic (II) în prezenţa etilatului de sodiu, urmată apoi de scindarea beta-ceto-esterului (IV) format.



2. Oxidarea 1-(5-hidroxi-hexil)-teobrominei (V) cu complexul trioxid de crom—dipiridină [3] sau cu oxigen în prezenţă de burete de platină [4].

şi internaţionale. În acest scop, la metoda de condensare cu halohexanone s-au variat atît parametrii fizici, cît şi parametrii reacţiei de condensare.



Partea experimentală

Condensarea halohexanonelor s-a efectuat fie cu sarea de potasiu a teobrominei izolată în prealabil, fie cu sarea sodică formată in situ, în amestecul de reacţie.

Obţinerea pentoxifilinului — varianta A

18,0 g (0,1 mol) Teobromină şi 4 g NaOH pur se dizolvă în 200 ml apă. La soluţia obţinută, se adaugă catalizatorul (tabelul 1), apoi se picură la reflux 95 ml soluţie etanolică de 1-clorhexanonă-5 (13,5 g (0,1 mol) 1-clorhexanonă-5 şi 76 ml etanol). După terminarea picurării, amestecul de reacţie se perfectează timp de 6 h la reflux, după care se îndepărtează prin distilare alcoolul, iar soluţia apoasă rămasă se filtrează de teobromina nereacţionată. Soluţia filtrată se extrage apoi cu cloroform. După prelucrarea extractului cloroformic, se obţine un reziduu uleios care prin tratare cu izopropanol devine cristalin, filtrabil.

Obţinerea pentoxifilinului — varianta 1B

La 30,5 g (0,14 moli) teobrominat de potasiu se adaugă 31,25 g (0,17 moli) 1-bromhexanonă-5 şi 87 ml DMF. Amestecul de reacţie se refluxează 3 h, iar după răcire şi filtrare, soluţia limpede se concentrează la vid la 1/5 din volum. Apoi i se adaugă 90 ml cloroform, se răceşte, se filtrează şi se concentrează, din nou, în vid. Reziduul se reia cu *n*-hexan.

Obţinerea pentoxifilinului — varianta 2B

18,0 g (0,1 mol) Teobromină şi 4 g NaOH pur se dizolvă în 200 ml apă. La soluţia obţinută se adaugă catalizatorul, iar la temperatura de reflux se picură soluţia de 1-bromhexanonă-5 (tabelul 2). După o perfectare de 3 h la reflux, soluţia se filtrează de teobromina nereacţionată şi se concentrează prin distilare. Reziduul rămas se reia cu apă şi se extrage cu diclormetan. Soluţia diclormetanică se spală cu o soluţie de NaOH 1% şi cu apă la *p*H neutru, apoi se usucă. După prelucrarea soluţiei diclormetanice, se obţine pentoxifilinul brut.

Recristalizarea pentoxifilinului

Indiferent de varianta după care a fost sintetizat, pentoxifilinul se recristalizează din izopropanol în proporţie de 1:3,5. Randamentul de recristalizare este de 80—85%.

Chim. ELENA CADIŞ, chim. ANA VIORICA GHEORGHE şi chim. MARGARETA HERMAN, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

Nr. exp.	Raport teobromină/1-clor-hexanonă-5	Catalizator	Teobromină recuperată, %	Randament brut, %
1	1:1	—	70	53,2
2	1:1	KBr	52	86,2
3	1:1,2	KBr	56	70,1
4	1:1	$(C_2H_5)_3N$	65	58,5
5	1:1	piridină	62	57,9
6	1:1	morfolină	65	37,8
7	1:1	clorură de tosil	67	64,0

Tabelul 2

Nr. exp.	Raport teobromină/1-brom-hexanonă-5	Solvent	Teobromină recuperată, %	Randament brut, %
1	1:1	etanol	36,2	75,8
2	1:1,25	etanol	39,5	92,5
3	1:1,1	metanol	37,5	75,6
4	1:1,25	metanol	35,0	100,0
5	1:1,25	acetonă	75,2	10,1
6	1:1,25	DMF	45,2	75,1

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 1 și 2.

În urma studiilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că reacția de condensare decurge cel mai bine cînd se lucrează în metanol apos, cu sarea de sodiu a teobrominei formată in situ în amestecul de reacție, cu un exces de 25% 1-brom-hexanonă-5, adăugată la reflux și în prezența KBr drept catalizator (tabelul 2, experiențe 4)[6]. Pentru ca pentoxifilinul să se obțină cu randament maxim și de puritate corespunzătoare, este necesar să se lucreze cu o 1-brom-hexanonă-5 de puritate de minimum 98%, controlată gaz-cromatografic.

Bibliografie

1. MOHLER, W., REISER, M. și POPENDIKES. K., Arzneimittel Forsch. 16, 1966, p. 1524.
2. MOHLER, W., REISER, M. și POPENDIKES, K., Brevet R.F.G., nr. 1235320, 1964 (C.A. 67, 1967, 73622x).
3. SÖDER, A., Brevet R.F.G., nr. 2234202, 1974.
4. SÖDER, A., Brevet R.F.G., nr. 2330741, 1975.
5. STANSBURY, H. A., Brevet S.U.A., nr. 3122587, 1964.
6. HERMAN, M., CADIȘ, E., GHEORGHE, A. Brevet R.S.R. Nr. 77267, 1982.

Intrat în redacție: 10.VIII.1985

ION TĂNASE, ION IONECI, CONSTANTIN LUCA

Determinarea boratului de fenilmercur din fenosept prin polarografie în curent alternativ sinusoidal

Printre multiplele aplicații practice ale compușilor organomercurici, poate fi amintită și utilizarea acestora drept componente active la prepararea unor medicamente. Dintre compușii fenilmercurici cunoscuți, boratul de fenilmercur s-a dovedit a fi un dezinfectant de o deosebită importanță. Soluțiile sale apoase sînt stabile la lumină și aer, nu atacă obiectele de metal, cu excepția celor de aluminiu, nici cauciucul și nu sînt inactivate de substanțele organice. Produsul nu atacă țesuturile vii și, practic, este netoxic. În producția internă de medicamente, soluția apoasă 2% borat de fenilmercur este comercializată sub denumirea de „Fenosept". Pentru întrebuințare, soluția de „Fenosept" se diluează după necesitate de 10—40 de ori cu apă distilată.

Reducerea reversibilă a boratului de fenilmercur pe electrodul picurător de mercur în mediu apos a permis utilizarea curbelor $i = f(E)$ corespunzătoare pentru determinarea sa prin polarografie în curent continuu și polarografie în curent alternativ sinusoidal, cu detectarea selectivă a fazei.

Partea experimentală

Măsurătorile polarografice în curent continuu și în curent alternativ sinusoidal cu detectarea selectivă a fazei au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic cu trei electrozi tip PRG-3-Tacussel și a unei celule polarografice prevăzută cu manta de termostatare RM 06 Tacussel. Capilara utilizată drept electrod picurător de mercur a avut următoarele caracteristici: $m = 1{,}51$ mg·s^{-1} și $\tau = 4{,}15$ s, care au fost determinate în $HClO_4$ 0,1N la −0,200 V față de electrodul de calomel saturat, la o înălțime $h = 60$ cm a coloanei de mercur. Drept electrod de referință, s-a utilizat un electrod saturat de calomel (ECS), tip K401 Radiometer, iar ca electrod auxiliar, un electrod spiralat din platină, tip Pt121 Tacussel.

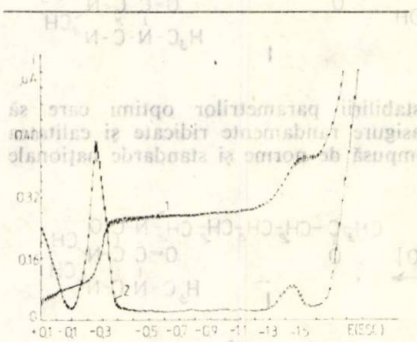


Fig. 1. Polarogramele corespunzătoare reducerii boratului de fenilmecur în tampon Britton-Robinson ($pH = 7$):
1 — polarograma în curent continuu; 2 — polarograma în curent alternativ sinusoidal. $C = 1.10^{-4}$ mol. dm^{-3} $C_6H_5BHgO_2$. $\Delta E = 5$ mV, $\varphi = 0°$, $\nu = 50$ Hz.

Determinările polarografice au fost efectuate atît în mediu tamponat (tampoane Britton-Robinson pentru domeniul de pH 1,8—12), cît și în medii netamponate (NaOH 0,1 N și $HClO_4$ 0,1 N), utilizînd drept electrolit indiferent KCl 0,1 mol·dm^{-3}.

Soluția milimolară de borat de fenilmercur a fost preparată prin cîntărirea cantității corespunzătoare de compus organomercuric (Fluka, tip p.a.), trecerea acesteia într-un balon cotat și aducerea la semn cu apă tetradistilată. Soluțiile mai diluate au fost preparate de fiecare dată în momentul utilizării, prin diluție la balon cotat din soluția milimolară. Toate substanțele utilizate au fost de înaltă puritate, sau tip p.a.

Măsurătorile au fost efectuate în condiții strict controlate de temperatură la 25±0,1°C. Din toate soluțiile supuse măsurătorilor polarografice, oxigenul a fost îndepărtat, barbotînd prin acestea timp de 10 min. un curent de argon purificat.

Rezultate și discuții

Reducerea polarografică a compușilor organomercurici de tipul arilmercur a fost semnalată pentru prima dată în 1949 de către Page și Waller [1],

Dr. chim. ION TĂNASE, dr. chim. ION IONECI și prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA. Institutul Politehnic-București Facultatea de Tehnologie Chimică.

care au arătat că reducerea merthiolatului, asemenea azotatului şi acetatului fenilmercuric, se produc la potenţiale mai negative decît cele corespunzătoare reducerii ionilor mercurici liberi, reducere care decurge în două etape. Comportarea electrochimică a cationului fenilmercuric în mediu apos, asemenea altor compuşi organomercurici cu formula generală RHgX, a făcut obiectul mai multor studii [2—10].

Reducerea polarografică a cationului fenilmercuric $C_6H_5Hg^+$ se produce în două etape, cărora le corespund două trepte polarografice în curent continuu, în timp ce, în curent alternativ sinusoidal, se obţine doar un pic bine definit, corespunzător primei etape de reducere; cel corespunzător celei de-a doua etape de reducere fiind foarte slab definit şi distorsionat (fig. 1).

Atunci cînd reducerea se efectuează în tampon Britton-Robinson, în domeniul de *p*H 1,8—12, potenţialul de semiundă $E_{1/2}$, respectiv, potenţialul de pic E_p, corespunzător primei etape de reducere variază între −0,650 şi −1,200 V faţă de electrodul saturat de calomel. Aceste valori sînt distincte de cele obţinute pentru reducerea compuşilor alchilmercurici [11, 12], sau pentru Hg^{2+}. Rezultă, deci, că este posibilă determinarea cationului fenilmercuric, atît în prezenţa compuşilor alchilmercurici, cît şi a mercurului anorganic, lucru imposibil prin alte tehnici analitice, în care se determină numai mercurul total.

Spre deosebire de cazul reducerii compuşilor alchilmercurici, polarogramele în curent continuu corespunzătoare reducerii cationului fenilmercuric în tampon Britton-Robinson, pe tot domeniul de *p*H investigat, nu prezintă neregularităţi sau maxime, care să împiedice măsurarea sau interpretarea acestor polarograme.

Prima etapă de reducere a boratului de fenilmercur, ca de altfel a cationului fenilmercuric, în general, decurge reversibil, în condiţii controlate de difuziune, la electrodul picurător de mercur, atît în curent continuu, cît şi în curent alternativ sinusoidal, în timp ce cea de-a doua etapă decurge ireversibil [10—12].

În scopuri analitice, deci de dozare a boratului de fenilmercur prin polarografie în curent continuu şi prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, pot fi utilizate cu succes curbele $i = f(E)$, corespunzătoare primei etape de reducere a acestui compus, curbe bine definite şi simetrice. În cazul determinării prin polarografie în curent continuu, există o relaţie liniară între curentul limită de difuzie şi concentraţia speciei electroactive în domeniul de concentraţii $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} compus organomercuric. Brezina şi Zuman [13] au prezentat concluziile lor privind condiţiile optime de dozare a unor compuşi organomercurici de interes farmaceutic prin polarografie în curent continuu, care sînt valabile şi pentru cazul boratului de fenilmercur.

Avînd în vedere posibilităţile relativ reduse ale polarografiei în curent continuu, atît din punctul de vedere al sensibilităţii cît şi al selectivităţii, în această lucrare s-a utilizat polarografia în curent alternativ sinusoidal cu detectarea selectivă a fazei în vederea determinării boratului de fenilmercur din medii apoase. În acest scop, s-a studiat, mai întîi, influenţa diferiţilor parametri caracteristici metodei asupra curentului maxim de pic, în vederea stabilirii condiţiilor optime de dozare a acestui compus, în sensul creşterii preciziei, sensibilităţii şi selectivităţii metodei. Astfel, s-a studiat influenţa frecvenţei şi a amplitudinii tensiunii alternative suprapuse, precum şi a fazei de detecţie. Aceste experimente au permis să se observe o dependenţă liniară a curentului maxim de pic, în funcţie de frecvenţa tensiunii alternative suprapuse în domeniul 20—120 Hz, precum şi în funcţie de amplitudinea tensiunii alternative pînă la valori de 25 mV, pentru o concentraţie de $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} borat de fenilmercur. Reacţia de electrod avînd un grad înalt de reversibilitate, s-a lucrat cu o fază de detecţie $\varphi = 0°$.

Cunoscîndu-se modul de acţiune a acestor parametri, s-a trecut la analiza modului de variaţie a curentului maxim de pic, în funcţie de concentraţia speciei electroactive din soluţie, obţinîndu-se o dependenţă liniară în domeniul de concentraţii $1 \cdot 10^{-3}$—10^{-6} mol·dm^{-3} borat de fenilmercur. În figura 2, sînt prezentate polarograme în curent alternativ sinusoidal obţinute pentru domeniul 10^{-5} mol·dm^{-3} borat de fenilmercur.

Fig. 2. Polarograme în curent alternativ sinusoidal cu detectarea selectivă a fazei obţinute la determinarea boratului de fenilmercur în NaOH 0,1 N ca electrolit suport:
1 — curentul de fond; *2* — 9,6.10^{-6}; *3* — 2,67.10^{-5}; *4* — 4,16.10^{-5} mol. dm^{-3} $C_6H_5BHgO_2$. ΔE = 10 mV; ν = 50 Hz; $\varphi = 0°$.

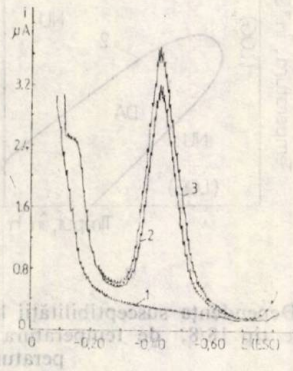


Fig. 3. Polarograme în curent alternativ sinusoidal, cu detectarea selectivă a fazei obţinute la determinarea boratului de fenilmercur din soluţia "Fenosept":
1 — curentul de fond (25 ml NaOH 0,1 N); *2* — probă (5 ml soluţie Fenosept + 5 ml NaOH 0,5 N + 15 ml apă distilată; *3* — proba (2) + etalon (23,7 p.p.m. borat de fenilmercur. ΔE = 10 mV; ν = 50 Hz; φ = 0/.

Avînd în vedere variaţia liniară a curentului maxim de pic în funcţie de concentraţia boratului de fenilmercur în domeniul de concentraţii amintit, poate fi utilizată şi metoda adaosului standard pentru calculul concentraţiei de $C_6H_5BHgO_2$ din probele de analizat. Odată stabilite aceste lucruri, s-a trecut la determinarea boratului de fenil mercur din soluţii diluate de „Fenosept" (fig. 3), calculul concentraţiei de $C_6H_5BHgO_2$ efectuîndu-se prin metoda adaosului standard, utilizînd relaţia:

$$C_{\text{probă}} = \frac{i_{\text{probă}}}{i_{\text{probă}} + \text{etalon} + i_{\text{probă}}} C_{\text{etalon}} \cdot \frac{x}{25}$$

unde x reprezintă volumul de soluţie de „Fenosept" luat în analiză la un balon cotat de 25 ml.

Rezultatele determinărilor efectuate pe mai multe loturi de soluţii „Fenosept" indică o bună precizie şi reproductibilitate a metodei de determinare a boratului de fenilmercur, prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu detectarea selectivă a fazei, coeficientul de variaţie procentual fiind < 1%, pentru concentraţii cuprinse în domeniul 50—1 500 p.p.m. şi < 2,5%, pentru domeniul 0,5—50 p.p.m.

În concluzie, se poate arăta că a fost elaborată o metodă de dozare a boratului de fenilmercur din soluţii diluate de „Fenosept", caracterizată de o bună sensibilitate şi reproductibilitate, utilizînd polarografia în curent alternativ sinusoidal, cu detectarea selectivă a fazei. Metoda prezintă interes şi prin faptul că permite determinarea selectivă a compuşilor organomercurici, lucru imposibil prin alte tehnici analitice.

Bibliografie

1. PAGE, J.E. şi WALLER, J.G., Analyst London, 74, 1949, p. 292.
2. BENESCH, R. şi BENESCH, R.E., J. Am Chem. Soc., 73, 1951, p. 3391.
3. VOJIR, V., Coll. Czech. Chem. Commun., 16, 1951, p. 448.
4. BENESCH, R. şi BENESCH, R.E., J. Chem. Phys., 56, 1952, p. 648.
5. VOJIR, V., Chem. Listy, 46, 1952, p. 129.
6. BROMAN, R.F. şi OLDHAM, K.B., Anal. Chem., 37, 1965, p. 1408.
7. DEGRAND, C. şi LAVIRON, E., Bull. Soc. Chim. France, 5, 1968, p. 2228.
8. DEGRAND, C. şi LAVIRON, E., Bull. Soc. Chim. France, 5, 1968, p. 2233.
9. FOUZDER, B.B. şi FLEET, B., „Polarography of Molecules of Biological Significance", Academic Press, London, New York, San Francisco, 1979, p. 261.
10. IONECI, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1985.
11. TĂNASE, I., IONECI, I. şi LUCA, C., Rev. Rom. Chim., 30, nr. 8, 1985, p. 667.
12. TĂNASE, I., IONECI, I. şi LUCA, C., Rev. Rom. Chim., 30, nr. 9—10, 1985, p. 851.
13. BREZINA, M. şi ZUMAN, P., „Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy", Ed. Interscience, New York, 1958, p. 527.

Intrat în redacţie: 21.XI.1985

ALECSANDRU PAVEL

Coroziunea intercristalină a componentelor tubulare ale cuptoarelor moderne de petrochimie

În funcţie de conţinutul în carbon şi titan, oţelurile austenitice Cr/Ni/Ti de tip 18/10, puse în operă, prezintă sensibilitate la coroziunea intercristalină (CIC), atît în procesele de execuţie mecanotehnologică, cît şi în timpul exploatării tehnologice petrochimice. Cedările prin CIC au caracter fragil, cu ruptură granulară şi fără deformare plastică aparentă, respectiv, fără stricţiune [2, 3]. Condiţia obligatorie a apariţiei CIC o constituie existenţa unui mediu electroconductor, de obicei, de tipul unei soluţii apoase. Într-un asemenea context, susceptibilitatea la CIC apare în timpul exploatării de durată la temperaturi ridicate sau cu ocazia încălzirii în condiţii de sudare, iar cedarea propriu-zisă prin CIC survine în condiţiile regimului termic (cu temperaturi repede coborîtoare) al opririlor de avarie, forţate, cînd pe suprafaţa metalului condensează umiditatea şi se formează medii acide. Asemenea fenomene se constată, frecvent, la serpentinele cuptoarelor tubulare din instalaţiile de hidrofinare a medîilor de hidrocarburi ce conţin acele combinaţii de sulf, care, în prezenţa oxigenului şi umidităţii, formează acizi politionici, deosebit de activi în amorsarea CIC. De asemenea, CIC, sub acţiunea acizilor politionici ($H_2S_nO_6$), a apărut cu ocazia executării manevrelor de pornire în instalaţiile de demetilare (DM), la serpentinele tubulare ea materializîndu-se sub forma unor fisuri străpunse în zona de influenţă termomecanică (ZIT) a sudurilor cap la cap ale ţevilor din oţelul sovietic de tip H18N10T [1]. În acest din urmă caz, condiţiile au fost următoarele: presiunea manometrică interioară → 26 bar; temperatura mediului tehnologic în serpentina tubulară → 630 . . . 650°C; conţinutul de sulf în mediul tehnologic → 0,03 %; durata totală (însumată) de serviciu a serpentinei tubulare → circa o lună de zile; în procesul de *pornire*, instalaţia s-a oprit de mai multe ori, în conductele tehnologice şi serpentinele tubulare nefiind exclusă prezenţa umidităţii şi formarea acizilor politionici. Prin examinări metalografice, amorsele de CIC s-au localizat la suprafaţa interioară tehnologică (SIT), iar fisurile corosive cele mai dezvoltate s-au depistat în ZIT, ceea ce se poate explica prin cîmpul tensiunilor remanente de întindere, datorit sudării şi prin migrarea carbonului înspre ZIT, în condiţiile sudării şi ale încălzirii ulterioare la temperatura de 650°C şi chiar peste aceasta.

În literatura de specialitate, se cunoaşte că susceptibilitatea la CIC a oţelurilor austenitice este determinată, primordial, de conţinutul lor în carbon şi în elementele de aliere (titan, niobiu), care formează carburi termostabile. Cum sudarea serpentinelor tubulare menţionate s-a efectuat cu electrozi aliaţi cu niobiu, testarea de către constructor la CIC, conform normelor oficiale (GOST 6032-75), furnizînd date corespunzătoare, rezultă că sensibilitatea la CIC a apărut numai în procesul exploatării ţevilor respective la temperaturi de lucru ridicate, ceea ce, de altfel, se poate explica uşor cu ajutorul dependenţei de genul celei redate grafic în figura 1.

Deci, imunitatea metalului faţă de CIC se poate asigura fie prin utilizarea de oţeluri austenitice cu conţinut de carbon cît mai redus, fie prin legarea parţială a carbonului cu titanul sau cu niobiul, într-o fază carburică stabila de tip MeC. Se remarcă faptul că efectul titanului este deosebit de favorabil după reţeaua carburilor de crom de tip $M_{23}C_6$, localizate anterior la contururile granulelor, s-a dizolvat în măsură considerabilă şi a format carburi de tip MeC, bogate în titan. În această stare, chiar după o menţinere foarte îndelungată la temperatura de 600...700°C, în oţelul respectiv nu s-a mai putut forma reţeaua carburilor, la conturul granulelor, din cauza insuficienţei carbonului liber. Ca atare, *susceptibilitatea la CIC nu a mai apărut.*

În acest nou context, se reaminteşte că, de obicei, ţevile din oţelurile înalt aliate, anticorosive, de tip H18N10T, se livrează în stare călită, ceea ce impune

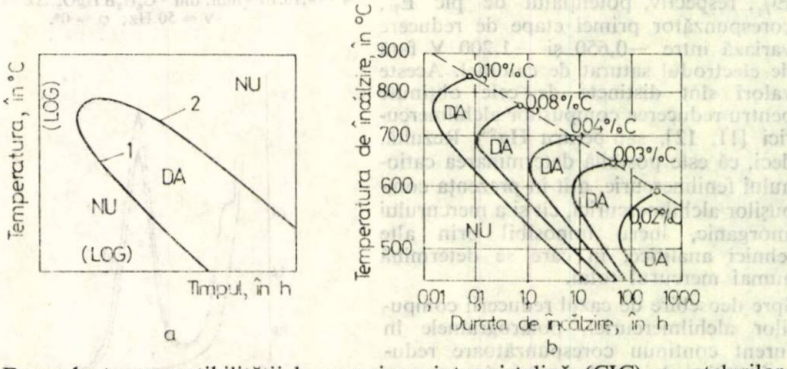


Fig. 1. Dependenţa susceptibilităţii la coroziune intercristalină (CIC) a oţelurilor Cr/Ni, de tip 18/8, de temperatura de încălzire şi de durata menţinerii la temperatura respectivă [1]:

a — schematizarea generală a dispunerii liniilor începutului de susceptibilitate la CIC (*1*) şi a asigurării imunităţii metalului faţă de CIC (*2*); *b* — diagrama susceptibilităţii la CIC, în funcţie de conţinutul de carbon (după F. F. Himuşin); *DA* — cîmpul susceptibilităţii la CIC; *NU* — cîmpul imunităţii faţă de CIC.

o recoacere de stabilizare la 850...900°C, ceea ce corespunde celei mai intensive formări a fazei TiC (carbura de titan) (fig. 2).

Pe baza celor expuse, în lucrarea [1], s-a conchis că oţelul utilizat pentru serpentina tubulară avariată a cuptorului DM, iniţial călit la circa 1 150°C, a avut ceva mai mult de 0,03% carbon liber, nelegat sub forma carburilor de titan şi, astfel ,a devenit sensibil la CIC, după o foarte scurtă durată de exploatare sub sarcină. În ZIT, afectarea metalului de către CIC a fost şi mai puternică, deoarece, în condiţiile de încălzire corespunzătoare sudării, carburile de tip MeC s-au descompus şi, deci, conţinutul de carbon liber aici a fost ceva mai ridicat.

Pentru înlocuirea tubulaturii serpentinei avariate a cuptorului tubular DM, în [1] s-a recomandat utilizarea ţevilor din oţelul Cr/Ni/Ti de tip 08H18N10T (GOST, U.R.S.S.), după ce acestea au fost supuse unei *recoaceri de stabilizare* la temperatura de 875±25°C. Sudurile cap la cap de montaj, efectuate la faţa locului, în scopul structurării serpentinei tubulare date, au suportat, de asemenea, o recoacere de stabilizare, pentru aceasta folosindu-se centuri de încălzire speciale, flexibile. După stabilizarea structurală a materialului de bază (MB),

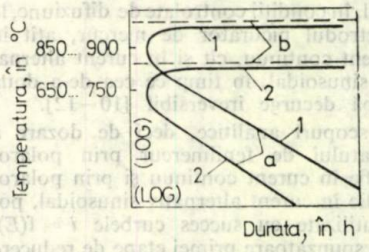


Fig. 2. Schematizarea generală a influenţei temperaturii şi duratei de încălzire asupra formării şi dizolvării fazei carburice cu titan de tip MeC (*1*) şi cu crom de tip $Me_{23}C_6$ (*2*) [1]:

a — limita inferioară corespunde precipitării carburilor; *b* — limita superioară corespunzătoare stabilităţii carburilor.

ca recoacerea lor *de stabilizare* să fie efectuată în condiţiile şi cu posibilităţile reale ale atelierelor mecanice din combinatele petrochimice moderne.

Bibliografie

1. NECIAEV, V. A. ş.a. Ekspluat., moderniz. i remont oborud. v nefteper, i neftehim. prom., nr. 12. 1979, p. 22
2. PAVEL, A., „Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)" Bucureşti, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1981.
3. PAVEL, A., „Cuptoare tubulare petrochimice". Ploieşti, Institutul de petrol şi gaze, 1985 (date nepublicate).

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti.

Intrat în redacţie: 13.III.1985

cronică

Microsimpozion ICECHIM

București, 23 — 24 ian. 1986

Intrat în tradiția Institutului de Cercetări Chimice — București, în cadrul Festivalului național „Cîntarea României", în zilele de 23—24 ian. 1986, a avut loc „Microsimpozionul ICECHIM" 1986.

Organizat de Institutul de Cercetări Chimice — București, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice și Ministerul Industriei Petrochimice, microsimpozionul s-a bucurat de o largă participare a specialiștilor în chimie din țară, care își desfășoară activitatea în cercetare, proiectare, învățămînt și producție.

Lucrările acestei manifestări s-au desfășurat în cadrul a 12 secții de specialitate, după cum urmează: Modificare polimeri; Sinteze polimeri; Cataliză; Substanțe active de suprafață; Caracterizare polimeri; Chimia și tehnologia substanțelor organice; Analize; Chimie-fizică; Inginerie și modele matematice; Chimia și tehnologia substanțelor anorganice; Biotehnologie; Electrochimie.

Tematica lucrărilor a acoperit un domeniu foarte mare de preocupări atît în domeniul cercetării fundamentale, cît și aplicative; de asemenea, s-a acordat o atenție deosebită realizării de noi tehnologii, obținerii de noi produse, valorificării materialelor recuperabile și refolosibile, reducerii consumurilor de material și energie etc.

Cercetările referitoare la polimeri au fost grupate în cadrul a trei secții: Modificare polimeri; Sinteze polimeri și Caracterizare polimeri.

În domeniul modificării polimerilor au fost prezentate lucrări referitoare la proprietăți mecanice, studii cu raze X și absorbție în UV, influența adaosurilor de stabilizatori, amine și lubrifianți, efectul iradierii și folosirea trasorilor radioactivi, aspecte privind fibrele chimice și studii cu caracter economic.

Prin noutatea și implicațiile practice pe care le au, se menționează lucrările colectivelor conduse de acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, referitoare la modificarea policlorurii de vinil cu bloc-copolimerii butadienici și proprietățile amestecurilor poliizopren modificat — paranitrozodifenilamină. Dintre cercetările cu caracter fundamental ce prezintă un interes deosebit se menționează punerea în evidență a relațiilor epitaxiale în cuplul alcool polivinilic—sulfat de sodiu, prin care se realizează orientarea pe o direcție cristalografică definită. În acest fel se conferă proprietăți parțiale de monocristal pentru substanța de adaos. Rezultate interesante s-au obținut, de asemenea, în cazul lucrărilor referitoare la reticularea sensibilizată a amestecurilor de poliolefine.

În lucrările de sinteză a polimerilor au fost studiate cu prioritate sistemele catalitice pe bază de complecși ai titanului și aluminiului, polimerizarea în emulsie, polimerizarea stereospecifică, copolimerizarea termică și indusă prin iradiere, influența condițiilor de sinteză asupra proprietăților mecanice, precum și o serie de aspecte conexe implicate în procesele de polimerizare și sinteză. Un interes deosebit îl prezintă lucrările grupelor de cercetare conduse de acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, referitoare la stereochimia polimerizării cu deschidere de inel a ciclopentenei, cauciucurile lichide, poliesterii pe bază de trietanolamină pentru spume poliuretanice rigide, stabilizarea centrului activ al complexului catalitic în cazul polimerizării stereospecifice a izoprenului, precum și studiul prin metode fizico-chimice al produșilor de dezactivare a complexului catalitic Ziegler-Natta cu patru componenți. Alături de aplicațiile practice majore, aceste lucrări aduc o serie de importante contribuții cu caracter fundamental la tematica specifică în care se încadrează.

Lucrările referitoare la caracterizarea polimerilor, realizate în cea mai mare parte sub îndrumarea acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, au prezentat aspecte privind distribuția maselor moleculare în cauciucul cloroprenic, îmbunătățirea proprietăților de prelucrare a unor compoziții pe bază de cauciuc butadienic, proprietățile dielectrice și studii privind mișcările segmentelor de lanț ale polipentenamerului, spectrele RES în bloc-copolimeri cu rețele elastice diluate, precum și alte aspecte legate de această tematică.

Studiile asupra sintezei și proprietăților unor sisteme catalitice, precum și a reacțiilor catalizate au fost grupate în secția „Cataliză". Cea mai mare extindere în acest cadru o au lucrările referitoare la catalizatori pe bază de zeoliți. Sub acest aspect s-au cercetat proprietățile catalitice ale sistemelor zeolitice, schimbul ionic, influența ionilor organici, modificările structurale induse de temperatură și spectre de absorbție în IR a catalizatorilor zeolitici. Cercetările asupra obținerii prin reacții catalizate a olefinelor se referă, în special, la conversia metanolului și hidrogenarea selectivă a oxidului de carbon. Sub acest aspect se menționează influența adaosului unor ioni metalici în catalizatori pe bază de silicați, studiul naturii și rolului speciilor active de suprafață în hidrogenarea oxidului de carbon, distribuția produșilor de reacții în conversia oxidului de carbon la hidrocarburi lichide cu un conținut predominant de α-olefine și caracterizarea fizico-structurală a unor sisteme catalitice folosite în hidrogenarea selectivă a oxidului de carbon. Un interes practic deosebit îl au, de asemenea, studiile sistemelor catalitice pentru obținerea selectivă a benzinelor și hidrocarburilor aromatice din gazul de sinteză.

De asemenea, în cadrul acestei secții au fost prezentate lucrări privind separarea catalitică a izomerilor optici, reacții de oxidare și esterificare sub acțiunea unor catalizatori enzimatici, influența adaosurilor de metale tranziționale, de plumb, magneziu asupra unor catalizatori etc. S-au comunicat rezultatele studiilor efectuate asupra catalizatorilor de paladiu depuși pe suport activați cu hidrură de paladiu, și a rolului unor modificatori asupra proprietăților catalitice ale sistemului Pd/Al_2O_3 în hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate.

Ca reacții speciale care decurg sub acțiunea catalitică se semnalează alchilarea fenolilor, dimerizarea și codimerizarea etenei și propenei, sinteza metilaminelor, hidrogenarea acetonei la alcool izopropilic etc.

S-au semnalat și rezultate privind acțiunea catalizatorului modificat în reacția de obținere a hidrogenului prin descompunerea fotochimică a apei. Aplicații extinse în studiul și elaborarea tehnologiei producerii detergenților au substanțele active de suprafață, care au constituit subiectul unei secții separate în cadrul microsimpozionului.

Au fost studiați agenți de suprafață de tip anion—cation, polimeri pe bază de polieteri sulfonați extrași din uleiuri neconvenționale sau din reacții de condensare a acizilor grași etc. Totodată, o serie de lucrări s-au referit la procedee de sinteză a mai multor categorii de produși tensioactivi. A fost semnalată reactualizarea problemei detergenților cu enzime. S-au descris metode de analiză a agenților de suprafață prin metode spectrofotometrice; de asemenea, procedee cromatografice de separare a acestor produși.

Secția „Chimia și tehnologia substanțelor organice" a inclus o serie de lucrări din domenii diverse ale acestei ramuri. Un loc predominant îl ocupă metodele de sinteză a unor produse de utilitate practică: alcooli liniari C_6-C_{22} din etilenă, posibilități de obținere a alcoolilor, izopren din deshidratarea alcoolilor nesaturați de la fotooxidarea izoaminelor, obținerea α-tetralonei prin descompunerea hidroperoxidului de tetralil (sinteza crezolilor etc.).

Corelația dintre structură și proprietăți a fost studiată în cazul esterilor acidului 2-etilhexanoic cu alcoolii monohidroxilici alifatici saturați și al coloranților metal-complecși. Compuși radicalici aminilcapto-dativi persistenți și din clasa nitroxilamine au fost studiați prin metoda rezonanței electronice de spin. Procedee de caracterizare prin metode fizico-chimice au fost semnalate în cazul fracțiunilor de acid propionic recuperat. Tot în această grupă se poate include

studiul stabilității termice a hidroperoxidului de tetralil. Posibilități și perspective de utilizare practică au fost analizate în cazul acidului *p-p'*-diaminodifenilamino-2-sulfonic și al acidului *p-p'*-diaminostilben-3,3'-disulfonic, pentru obținerea de coloranți nebenzidinici.

Tot sub aspectul aplicațiilor practice s-au cercetat posibilitățile de valorificare superioară a hexaclorbutadienei, recuperarea solvenților în procesul de recristalizare a alfa-naftolului și purificarea trimetilpropanului prin distilare peliculară. Procedee de separare au fost descrise în sistemul metanol-*i*-butanol—apă în procesul de obținere a neopentilglicolului.

În secția „Chimia și tehnologia substanțelor anorganice" au fost incluse lucrări cu o tematică eterogenă. S-au semnalat în acest caz obținerea de emailuri pentru recipienți de mare capacitate, un decapant nou pentru oțel inoxidabil, studiul factorilor ce influențează procesul de fosfatare a suprafețelor metalice, precum și studii cu caracter tehnologic: prelucrarea fluorosilicatului de sodiu, tehnologie de obținere a produsului „Decrolin", îmbunătățirea tehnologiilor de valorificare a minereului potasic, utilizări ale acizilor reziduali din industria coloranților și medicamentelor și studii asupra obținerii metafosfatului de sodiu. S-a mai prezentat și un studiu asupra mecanismului de fertilizare pe cale umedă.

Probleme referitoare la studiul unor proprietăți fizico-chimice, precum și la metodele instrumentale de cercetare au constituit obiectul comunicărilor incluse în cadrul a două secții „Chimie fizică" și „Analize". În cadrul secției de Chimie-fizică s-au abordat mai multe grupări tematice: combinații complexe, cercetări structurale, cinetică de reacție, proprietăți fizico-chimice etc. În cadrul combinațiilor complexe s-a semnalat prepararea unui nou complex, bis(3-carbetoxil-1,5-dio-*o*-anisilformazil) Ni(II), care este neobișnuit prin pentacoordinația pe care o manifestă nichelul în această combinație. Alți compuși de coordinație se referă la complecșii lantanidelor și Fe(III), prin care se pot genera oxizi micști. S-a semnalat, de asemenea, o teoremă în analiza stoichiometrică a complecșilor. Cercetările cu caracter structural se referă la silicele amorfe hidratate și la studiul în IR al produșilor de oxidare a tetralonei în fază lichidă. Cinetica de reacție constituie obiectul unui număr mai mare de lucrări, cum sînt: obținerea 1-6-hexandiolului, oscilații termocinetice în procesul de oxidare catalitică a metanolului, combustia explozivă a propenei în aer, căi de reacție pentru structuri disipative. Determinarea proprietăților fizico-chimice este abordată de asemenea, în mai multe lucrări: estimarea gradului de polimerizare a anionilor silicatici, caracteristici specifice ale exploziei amestecurilor benzine—aer, călduri de combustie și de formare ale unor nitroderivați aromatici, proprietăți în sisteme de săruri topite, proprietăți termofizice ale polipropilenelor și ale catalizatorului de dehidrogenare a alchilbenzenilor. Au fost incluse în această secție și lucrări referitoare la sinteza unor agenți de mătuire, degradare și stabilizare termooxidativă a policaprolactamei, comportarea la coroziune a unor oțeluri inoxidabile în $TiCl_4$, metode de calcul al orbitalilor moleculari etc. S-a abordat și problema izomorfismului structurilor chimice și de reacție, pe baza căreia se pot programa „sistemele expert" în chimie.

În secția consacrată metodelor de analiză, ponderea cea mai mare o au lucrările bazate pe procedee cromatografice, prin care s-au determinat concentrațiile compoziției unor produși rezultați în reacții de oxidare, a substanțelor de parfumerie, a volatilelor în polimeri, a toluenilor în procese speciale de fabricare și a trietanolaminei în poliesteri și poliesteriuretani. Cromatografia de lichide s-a aplicat în analiza substanțelor tensioactive neionice și în caracterizarea policarbonatului de bisfenol A. Metode spectroscopice au fost aplicate în determinarea clorului, a unor combinații complexe polinucleare ale Fe(III) și Ni(II). S-a descris, de asemenea, folosirea reacțiilor de hidrogenare pentru mărirea sensibilității în analiza spectrală.

Ingineria și metodele matematice este secția în care s-a grupat un număr de lucrări referitoare la problemele mai speciale ale tehnologiei chimice, cum sînt: probleme referitoare la distilare, procese de optimizare și alte probleme ale ingineriei chimice. În cadrul procesului de distilare s-au studiat aspecte diferite, ca: algoritm pentru calculul procesului de distilare cuplat cu o reacție chimică, calculul numărului de talere în coloane de absorbție și desorbție, pierderi în coloane de rectificare, azeotropi ai 1,3-dioxanului, simularea distilării discontinue a sistemelor binare ideale. În ceea ce privește problemele de optimizare s-a dezvoltat problema de „optimi în chimie". S-au mai susținut lucrări referitoare la analiza tehnologică a unui reactor multitubular, transferul de masă în sistemele alchene gazoase — *n*-alcani, tendințe în dezvoltarea aparatelor în film lichid, și, de asemenea, considerații asupra ordinului de reacție și energia de activare.

În secția de „Biotehnologie" s-a pus accentul pe procesele de biosinteză, calculul numeric și cinetica de reacție. S-au prezentat procedee de obținere a alcoolului etilic din biomasă, a pigmenților fotosintetizați, a alcooloxidazei, procedeul de biosinteză a etanolului cu alcooloxidază și obținerea de mutante producătoare de catalază. În domeniul metodelor de calcul, s-au tratat următoarele probleme: extinderea echipamentului de calcul pentru achiziție și protocolare de date referitoare la un bioreactor, automatizarea compatibilă cu prelucrarea datelor pe calculator, abordarea matematică a proceselor de biosinteză, modelarea matematică a bioconversiei etanolului cu alcooloxidază și model matematic pentru optimizarea unor medii de cultură. Problemele de cinetică de reacție se referă la hidroliza pentozică a fitomasei, stabilirea parametrilor de obținere a xilozei, cinetica reacției de hidroliză enzimatică, a reacției de descompunere a apei oxigenate și hidroliza enzimatică a materialelor lignocelulozice și a celulozelor substituite.

Ultima secție a microsimpozionului este cea de „Electrochimie". Și în acest domeniu, lucrările prezentate s-au încadrat într-o tematică diversificată: sinteze electrochimice, depuneri metalice, acumulatoare, rafinare electrolitică, topituri, coroziune și potențiale de joncțiune lichid—lichid. Problemele de sinteză au fost legate de reducerea unor compuși organici, ca nitroderivații aromatici, acrilonitrilul sau dimerizarea electrolitică a formaldehidei la etilenglicol. Procesele de electrodepunere au fost studiate în cazul manganului, plumbului și stibiului. În cadrul acumulatoarelor s-au studiat aspecte legate mai mult de tipul zinc-clor și, tangențial, de bateriile cu plumb.

Studiul coroziunii s-a referit, mai ales, la influența inhibitorilor și la protecția anticorosivă cu anozi solubili. În fine, potențialele de joncțiune la contactul soluțiilor de solvenți nemiscibili au fost tratate sub diverse aspecte într-o serie de lucrări, punîndu-se accentul pe interpretarea termodinamică a interfețelor.

Marele număr de lucrări prezentate demonstrează în mod convingător marea diversitate și complexitate a preocupărilor cercetătorilor din Institutul de Cercetări Chimice—București, precum și ale specialiștilor care își desfășoară activitatea în alte institute sau grupuri de lucru din cadrul Institutului Central de Chimie. Aceste preocupări au fost generate, în special, de nevoile concrete ale dezvoltării industriei chimice și petrochimice din țara noastră, pentru care cercetarea reprezintă o verigă de importanță esențială. Se poate remarca în multe cazuri că cercetătorii au depășit nivelul de rețetă, formulă sau descriere de operații simple, abordînd fondul mai detaliat al problemelor, ceea ce a permis elaborarea unor lucrări de nivel ridicat. Această manifestare este deci o oglindă fidelă atît a preocupărilor tematice, cît și a stadiului superior de dezvoltare a cercetării chimice în țara noastră.

NELIA MIHĂILĂ

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției și comerțului mondial de îngrășăminte azotoase

Exportul mondial de îngrășăminte azotoase a atins în anul 1983/84 13,9 mil. t N, ceea ce reprezintă o creștere de 19,4% față de anul anterior, respectiv, un surplus de export de 2,3 mil. t N.

În comparație cu anul 1980/81, an de vîrf al exportului de îngrășăminte azotoase, în anul 1983/84, s-a realizat un spor de export de peste 1,1 mil. t N.

Exportul de uree, care a reprezentat, în anul 1983/84, 47,8% din exportul total de îngrășăminte azotoase, a marcat o creștere de 1,2 mil. t N, adică peste jumătate din creșterea totală a exportului de îngrășăminte azotoase a acelui an. Cu excepția azotatului de amoniu, s-au marcat creșteri ale exportului și la celelalte tipuri de îngrășăminte azotoase, o creștere importantă obținîndu-se la îngrășămintele complexe (inclusiv fosfatul diamonic), 17,2%. Cele mai importante creșteri ale exportului s-au realizat în Europa, care a contribuit cu 61% din totalul sporului de export realizat în anul 1983/84.

Sporul de export în 1983/84, în comparație cu anul 1982/83, exprimat în mii t N, este următorul, pe continente:

Europa de Vest	801
Europa de Răsărit	579
Asia	279
Africa	200

Evoluția exportului mondial pe tipuri de îngrășăminte azotoase, exprimată în mii t N, în perioada 1981/82—1983/84, a fost următoarea:

	1981/82	1982/83	1983/84
Sulfat de amoniu	998	896	1 001
Azotat de amoniu	922	821	808
Azotat de amoniu și de calciu	881	1 043	1 392
Uree	5 404	5 445	6 603
Alte îngrășăminte	1 093	1 007	1 243
Îngrășăminte complexe	2 098	2 445	2 866

Pe continente, cel mai mare importator de îngrășăminte azotoase în anul 1983/84 a fost Asia (36% din importul mondial); R. P. Chineză, singură, a importat 17% din importul mondial de îngrășăminte azotoase. Creșterea importului de îngrășăminte azotoase în R. P. Chineză a fost în anul 1983/84 de 30,2%, față de anul anterior, și de 15,5% în 1982/83, respectiv, 12,1% în 1981/82.

Țările vest-europene au importat în anul 1983/84 circa 30%, iar restul lumii 19%.

În anul 1983/84, a crescut importul de îngrășăminte azotoase cu 682 mii t N în Europa de Vest, cu 537 mii t N în America de Nord și cu 897 mii t N în Asia.

Exportul mondial de amoniac a atins în anul 1984, conform datelor publicate de compania British Sulphur Corp., 7,44 mil. t N, cifră record față de 6,68 mil. t N în 1983. Prețul amoniacului a rămas însă relativ scăzut, datorită unui excedent mondial de capacități de producție. Cel mai mare exportator de amoniac din lume este Uniunea Sovietică, cu circa 2,4 mil. t N.

În tabelul 1, se indică, pe principalele zone geografice, evoluția importului și exportului de amoniac, în procente din totalul acestora, în anii 1983 și 1984.

Tabelul 1

	1983	1984
Importuri		
Europa de Vest	51	46
Europa de Est	5	3
America de Nord	30	32
America Latină	1	1
Asia	9	13
Exporturi		
Europa de Vest	16	21
Uniunea Sovietică	31	32
Alte țări din Europa de Est	3	3
America de Nord	12	15
America Centrală	24	18
America de Sud	3	3
Africa	6	3
Asia	4	5
Oceania	1	0,6
Total comerț mondial	6,68 mil. t/N	7,44 mil. t N

Pentru anul 1985, conform datelor preliminare, nu se întrevede o creștere a volumului comerțului internațional de amoniac similară cu cea atinsă în anul 1984.

Pe de altă parte, însă, în anii viitori, vor fi puse în funcțiune noi capacități de producție pentru îngrășăminte azotoase destinate exportului, în țările din Orientul Mijlociu, care vor crea, probabil, un excedent de producție ce nu va favoriza redresarea prețului amoniacului. Astfel, în Bahrain, în anul acesta se prevede punerea în funcțiune a unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 272 000 t/an N la Sitra, iar în Iran, la Shiraz, se prevede punerea în funcțiune a unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 326 000 t/an N și a unei instalații de uree cu o capacitate de producție de 228 000 t/an N. În anul 1989, se prevede punerea în funcțiune a unei noi instalații de amoniac în Arabia Saudită, la Jubail, cu o capacitate de producție de 407 000 t/an N, iar, în anul 1990, se prevede punerea în funcțiune în Irak, la Baiji, a unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 272 000 t/an N, precum și a unei instalații de uree, cu o capacitate de producție de 258 000 t/an N.

În urma acestor dezvoltări, capacitatea de producție de amoniac a Arabiei Saudite va spori de la 435 000 t/an N, în anul 1985, la 842 000 t/an N, în anul 1990, iar în Kuwait, la sfîrșitul acestei perioade, capacitatea de producție a amoniacului va atinge 708 000 t/an N. Între Kuwait și Tunisia există convenții de cooperare pentru dezvoltarea producției de acid fosforic și pentru dezvoltarea, pe baza acestuia, a producției de îngrășăminte complexe, în Kuwait. Pe ansamblul regiunii, la sfîrșitul acestui deceniu, va exista un spor de capacitate de producție de amoniac de 1 277 000 t/an N și de 486 000 t/N an de uree.

M.L.

Nitrogen nr. 156/1985

Evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte fosfatice

În anul trecut, cînd industria acidului fosforic se caracteriza, pe plan mondial, prin excedent de capacitate, prin stocuri mari și prețuri mici, propunerea Arabiei Saudite de a finanța construirea în Spania, la Huelva, a unei instalații de acid fosforic și de fosfat diamonic în valoare de 680 mil. dolari a apărut a fi foarte optimistă. Conform unor estimări recente, comerțul mondial de acid fosforic se apreciază că va crește de la 23,95 mil. t P_2O_5, în anul 1984, la 27,59 mil. t P_2O_5 în 1990, respectiv, cu 18,2%. Această creștere se prevede a se realiza cu un indice mediu anual de 2,5%, între 1984 și 1987, și cu un indice mediu anual de 3%, între 1988 și 1990. Capacitatea mondială de producție a acidului fosforic se prevede a crește de la 33,58 mil. t P_2O_5 în 1984, la 39,47 mil. t P_2O_5 în anul 1990, respectiv, cu 17,6%.
Cu toate că în raport cu anii 1981—1983 în anul 1984 indicele mediu mondial de utilizare a capacităților de producție existente de acid fosforic s-a îmbunătățit, atingînd 71%, acesta se întrevede a nu se putea menține la același nivel în anii ce au rămas pînă la sfîrșitul acestui deceniu, așa cum rezultă din tabelul 1, anul 1984 este luat ca etalon (=100).

Tabelul 1

Anul	Capacitate	Consum	Indicele de utilizare a capacității
1984	100	100	71
1985	102,7	102,3	71
1986	108,4	104,9	69
1987	112,6	107,4	68
1988	115,4	110,6	68
1989	115,9	113,9	70
1990	117,6	117,2	71

Pe zone geografice, ponderea capacităților de producție în procente din capacitatea totală mondială și ponderea consumului din consumul total mondial în anii 1984 și 1980 sînt indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

	Capacitate		Consum	
	1984	1990	1984	1990
Total mondial	100	100	100	100
din care:				
Europa de Vest	14,7	12,6	18,5	18
Europa de Est	25,6	23,1	19,4	20,4
Africa	10,5	13,8	5,6	7,7
America de Nord	34,5	32,2	37,0	31,6
America Latină	3,6	4,8	6,1	7,1
Asia	6,4	8,5	10,7	11,3
Orientul Mijlociu	3,8	4,2	2,1	3,3
Oceania	0,9	0,8	0,6	0,6

Din examinarea acestui tabel, rezultă că importante creșteri ale capacităților de producție de acid fosforic se prevăd în Africa, Asia, America Latină și Orientul Mijlociu, zone în care se prevede și o creștere a consumului.
Producția mondială de roci fosfatice, a atins în anul 1984 un nivel record de 149,3 mil. t, crescînd cu 9,3%, respectiv, cu 12,6 mil. t față de anul 1983. Cea mai mare creștere de producție s-a realizat în S.U.A. (un spor de producție de 5,8 mil. t), dar producția acesteia nu a atins nivelul din anul 1980. În Asia, producția de roci fosfatice a crescut în anul 1984 cu 13,6 mil. t, în R. P. Chineză și în Iordania cu 31,9%. În Africa, producția de fosfați marocani a crescut în 1984 cu 5,4%, creșteri de producție semnalîndu-se și în Senegal, Togo, Algeria și Egipt.

Evoluția producției mondiale de roci fosfatice, în mii t, este indicată pe zone geografice în tabelul 3.

Tabelul 3

	1982	1983	1984
Total mondial	123 466	136 665	149 325
din care:			
Europa de Vest	358	554	701
Uniunea Sovietică	27 520	28 500	29 000
Africa	30 285	34 160	36 176
S.U.A.	37 414	42 573	48 406
America Latină	3 110	3 643	4 150
Asia	23 210	25 529	2 951
Oceania	1 568	1 705	1 375

Exportul mondial de roci fosfatice a atins în anul 1984 47,7 mil. t, ceea ce marchează o creștere de 1,8% față de anul 1983. Cu toată creșterea semnalată, trebuie subliniat faptul că ponderea exportului din producția mondială de roci fosfatice este în continuă scădere (32,0% în 1984, față de 34,3% în 1983 și 35,1% în 1982), ca urmare a tendinței de transformare a rocilor fosfatice în acid fosforic în țările producătoare și a exportului acestuia din urmă.
Cel mai mare exportator de roci fosfatice este Marocul, care deține 31% din exportul mondial de fosfați. Locul al doilea îl ocupă S.U.A., care deține 24% din exportul mondial (față de 26% în anul 1983), iar locul al treilea Iordania, așa cum rezultă din tabelul 4, unde sînt indicate exporturile de roci fosfatice din anul 1984, în mii t, din principalele țări exportatoare.

Tabelul 4

Maroc	14 951
S.U.A.	11 488
Egipt	205
Tunisia	1 165
Algeria	568
Togo	2 761
Senegal	1 356
Iordania	4 695
Israel	2 042
Siria	934
Nauru	2 542
U.R.S.S.	4 383
Alți exportatori	653

În tabelul 5, sînt indicate, în mii t, cantitățile de roci fosfatice importate în anul 1984.

Tabelul 5

Europa de Vest	20 367
Europa de Est	11 245
Africa	238
America de Nord (Canada)	3 158
America Latină	1 369
Asia	8 396
Oceania	2 649

În anul 1984, creșterea cea mai mare a importului s-a realizat în Asia, în timp ce în Europa, importurile de roci fosfatice (atît în Vest cît și în Est) nu au atins nivelul importurilor din anul 1983.

M.L.

Phosphorus & Potass. 138/1985

Evoluția consumului și producției mondiale de îngrășăminte potasice

Consumul mondial de îngrășăminte potasice se apreciază că va crește în perioada 1985—1990 cu un indice mediu anual de 3,5%, urmînd să atingă la sfîrșitul acestei perioade 34 545 mii t K_2O, iar producția mondială să crească, în paralel, cu același indice, pentru a atinge 35 996 mii t K_2O, așa cum rezultă din tabelul 1, în care, pe zone geografice, se indică, în mii t K_2O, atît producția cît și consumul.

Creșteri importante, în ceea ce privește producția și consumul, se prevăd a se realiza în anii care urmează atît în Europa de Răsărit cît și în S.U.A. Creșteri importante de consum se întrevăd, în aceeași perioadă, în America Latină, în Asia, în Africa și în Oceania. Zona cea mai mare producătoare de îngrășăminte de potasiu în prezent și în următorii cinci ani rămîne Europa de Răsărit. Această zonă, împreună cu America de Nord, asigură circa trei sferturi din productia mondială de săruri de potasiu. Exportul mondial de îngrășăminte potasice a atins, în anul 1983/84, 17,4 mil. t K_2O, marcînd o creștere de 13,4%, față de anul anterior. Cea mai mare parte a exportului de îngrășăminte fosfatice (87% din exportul total) se livrează sub formă de clorură de potasiu (15 160 mii t K_2O, în anul 1983/84), locul al doilea în comerțul mondial de îngrășăminte potasice îl ocupă îngrășămintele complexe (1 308 mii t K_2O, în 1983/84) iar locul al treilea, sulfatul de potasiu (780 mii t K_2O, în 1983/84). Cel mai mare exportator de îngrășăminte potasice este America de Nord (40% din exportul mondial), care este în același timp și cel mai mare importator (28% din importul mondial). Europa de Răsărit este al doilea mare exportator (32,2% din exportul mondial), din punctul de vedere al importurilor această zonă ocupînd locul al patrulea, cu 16% din importul mondial. Europa de Vest ocupă, din punctul de vedere al importurilor de îngrășăminte potasice, locul al doilea (23% din importul mondial), în timp ce Asia ocupă locul al treilea (19% din importul mondial).

Tabelul 2

	1982/1983		1983/1984	
	import	export	import	export
Total mondial	15 295	15 319	17 334	17 374
din care:				
Europa de Vest	3 709	3 320	4 021	3 590
Europa de Est	3 126	5 761	2 828	5 602
America de Nord	3 681	5 373	4 807	7 051
America Centrală	390	18	481	20
America de Sud	943	15	1 152	23
Africa	399	10	459	13
Asia	2 811	820	3 310	1 076
Oceania	236	—	276	—

Tabelul 1

	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Total mondial						
— producție	30 229	31 735	32 870	33 781	34 456	35 996
— consum	29 163	30 189	31 223	32 307	33 471	34 545
din care:						
Europa de Vest						
— producție	5 525	5 540	5 655	5 720	5 785	5 850
— consum	6 600	6 700	6 800	6 900	7 000	7 100
Europa de Est						
— producție	13 200	13 250	13 500	13 800	14 100	14 550
— consum	10 575	10 950	11 323	11 700	12 175	12 550
Africa						
— producție	—	—	10	20	30	40
— consum	370	400	430	460	490	520
America de Nord						
— producție	9 840	11 090	11 640	11 955	12 090	12 980
— consum	6 360	6 550	6 740	6 930	7 070	7 210
America Latină						
— producție	74	125	175	226	276	326
— consum	1 600	1 660	1 740	1 840	1 950	2 060
Asia						
— producție	1 590	1 730	1 890	2 020	2 150	2 200
— consum	3 388	3 650	3 900	4 180	4 480	4 790
Oceania						
— producție	—	—	—	20	25	30
— consum	270	279	288	297	306	315

Pe zone geografice, importul și exportul de îngrășăminte potasice în mii t K_2O a evoluat în anii 1982/83 și 1983/84 conform tabelului 2.

M.L.

Phosphorus & Potass., nr. 138/1985

Evoluția producției mondiale de sulf și acid sulfuric

Producția mondială de sulf, sub toate formele, a crescut în anul 1984 cu 5% față de anul 1983, atingînd 53,6 mil. t

sulf. Cu toată creşterea înregistrată, producţia mondială de sulf a anului 1984 nu a atins vîrful de producţie realizat în anul 1980 (54,8 mil. t).

Creşterea producţiei de sulf sub toate formele realizată în anul 1984 se datoreşte, practic, exclusiv creşterii producţiei de sulf elementar. În ceea ce priveşte creşterea producţiei de sulf elementar, trebuie subliniat faptul că acest fenomen va continua şi în anii următori, cînd sulful va rezulta ca subprodus de la purificarea gazelor naturale în ţările în care se extinde exploatarea zăcămintelor de gaze naturale ce conţin ca impurităţi hidrogenul sulfurat. Astfel, numai în Uniunea Sovietică, producţia de sulf recuperat din gazele naturale care au început să fie exploatate în zăcămintele din apropierea Mării Caspice de la Astrahan, Tengiz şi Karazeganak este prevăzută a atinge 3,9 mil. t, în anul 1990, şi, respectiv, 4,7 mil. t în anul 1995.

Pe zone geografice, evoluţia producţiei de sulf este indicată în tabelul 1, în mii t sulf elementar.

Tabelul 1

	1983		1984	
	sub toate formele	sulf elementar	sub toate formele	sulf elementar
Total mondial	51 015	30 885	53 565	33 385
din care:				
Europa de Vest	7 354	3 353	7 726	3 627
Europa de Est	19 058	9 053	19 177	9 376
Africa	886	60	879	60
Asia	4 463	2 426	4 859	2 874
Oceania	216	35	225	40
America de Nord	16 775	14 032	18 043	15 101
America Latină	2 257	1 926	2 657	2 307

În ceea ce priveşte producţia mondială de acid sulfuric, exprimată în mii t acid sulfuric 100%, aceasta a evoluat după cum se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

	1982	1984
Total mondial	136 800	147 557
din care:		
Europa de Vest	24 512	26 272
Africa	10 914	12 118
Asia	22 199	23 175
Oceania	2 212	2 335
America de Nord	34 628	39 916
America Latină	6 947	7 683
Europa de Răsărit	35 388	36 057

Exportul de sulf elementar în anul 1984, în mii t sulf, al principalelor ţări exportatoare a fost următorul:

Canada	7 596
R. P. Polonă	4 069
S.U.A.	1 334
Mexic	841
Franţa	767

Sulphur 179/1985

M.L.

Unele probleme actuale ale industriei de prelucrare a ţiţeiului din ţările capitaliste dezvoltate

În ultimul timp, revistele de specialitate vest-europene şi nord-americane publică tot mai numeroase studii cu privire la problemele cu care urmează să fie confruntată industria de prelucrare a ţiţeiului din ţările occidentale, ca urmare a dezvoltării unei industrii proprii de prelucrare a ţiţeiului în ţările pînă acum exportatoare de ţiţei brut, care începe să ofere, pe scară tot mai mare, produse prelucrate în loc de ţiţei brut, la preţuri mai scăzute decît cele rezultate în ţările vest-europene şi nord-americane, ca urmare a prelucrării în propriile rafinării a ţiţeiului brut importat.

Desigur, problema industriei de prelucrare a ţiţeiului din ţările menţionate nu este singura problemă economică gravă (prin implicaţiile sociale ce le aduce) cu care este confruntată economia acestor ţări, dar ea a căpătat, în ultimul timp, dimensiuni îngrijorătoare.

În continuare, se prezintă succint cîteva aspecte legate de această problemă, publicate în numărul 6/1985 al revistei Hydrocarbon Processing.

Faţă de anul 1978, consumul de produse petroliere a scăzut pe ansamblul ţărilor capitaliste cu 12%, iar în S.U.A., cu 16%. Dacă la această scădere a consumului se mai adaugă şi creşterea extracţiei de ţiţei din Marea Nordului şi din Mexic (ţări nemembre OPEC), este evident că ţările membre OPEC au fost constrînse să-şi reducă volumul vînzărilor şi al extracţiei de ţiţei brut. Pentru ca aceste ţări să îşi menţină veniturile provenite din exportul ţiţeiului brut la nivelurile anterioare, şi-au dezvoltat rafinării proprii pentru a exporta, în cît mai mare măsură, produse prelucrate, în loc de ţiţei brut.

Din aceste motive, numai în S.U.A. au fost închise, în perioada 1981—1985, aproximativ 140 de rafinării, cu o capacitate de prelucrare exprimată prin distilarea primară de 3,3 mil. barili/zi, ceea ce a dus la suprimarea a 20 000 locuri de muncă. Închideri parţiale au avut loc la alte 12 rafinării, cu o capacitate totală de prelucrare de 800 000 barili/zi.

În acest proces, „victimele" au fost rafinăriile mici. Astfel, 90% din rafinăriile închise au avut capacităţi de prelucrare de sub 50 000 barili/zi fiecare, dar, în afara acestora, au căzut victime şi 15 rafinării moderne ce dispuneau de capacităţi de prelucrare de peste 100 000 barili/zi.

Cu toate măsurile menţionate, rafinăriile care au rămas în funcţiune în S.U.A. nu depăşesc un indice de utilizare a capacităţilor instalate de 75%, situaţie în care costurile de producţie au crescut, iar beneficiile au scăzut substanţial. Dacă această tendinţă continuă, pentru asigurarea unei rentabilităţi normale vor trebui închise alte rafinării, astfel ca cele rămase în funcţiune să fie exploatate la capacitatea nominală. Conform unui studiu axat pe această temă, sînt în pericol de a fi închise alte 39 de rafinării, cu o capacitate totală de distilare primară de 1,7 mil. barili/zi.

Ţinînd seama de creşterea proiectată a capacităţilor de prelucrare a ţărilor exportatoare de petrol (majoritatea acestora fiind membre OPEC) cu peste 1 mil. barili/zi, există riscul ca importul de produse petroliere prelucrate să crească. Conform datelor publicate de Departamentul de Comerţ al S.U.A., importul de ţiţei şi gaze reprezintă în 1984 poziţia cu deficitul comerial cel mai mare al acestei ţări, respectiv, 58 mrd. dolari. Acest deficit se datoreşte faptului că în anul 1984 importul de produse prelucrate reprezintă 40% din totalul importului de hidrocarburi.

În anul 1984, importul de benzină a atins o medie de 450 000 barili/zi, ceea ce reprezintă o creştere de 40%, faţă de 1983, şi de 300%, faţă de 1981. În luna mai a aceluiaşi an, a atins 600 000 barili/zi, ceea ce a reprezentat 10% din consumul total de benzină al Statelor Unite, fiecare baril de benzină importată reducînd producţia de produse prelucrate a rafinăriilor de ţiţei din S.U.A. cu doi barili.

Pe măsura trecerii timpului şi a punerii în funcţiune de noi rafinării de ţiţei destinate exportului, în ţările producătoare de ţiţei, situaţia rafinăriilor din S.U.A. se înrăutăţeşte şi mai mult. Conform unor studii recente ale unor experţi din industria de prelucrare a ţiţeiului, creşterea exportului de produse petroliere din ţările Orientului Mijlociu va avea un efect

negativ mai mare în S.U.A., decît în ţările vest-europene sau din Extremul Orient.
Trebuie menţionat faptul că, în prezent, în S.U.A., majoritatea rafinăriilor sînt modernizate, în perioada 1982—1985 cheltuindu-se în acest scop peste 12,3 mrd. dolari. Acţiunea de modernizare a acestora s-a axat, în principal, pe realizarea de noi instalaţii, menite să producă benzine de calitate superioară, fără adaos de tetraetilplumb, pe creşterea randamentului în benzine şi pe adaptarea rafinăriilor la prelucrarea de ţiţeiuri grele cu un conţinut ridicat de sulf. În paralel s-au dezvoltat şi tehnologii moderne de exploatare a zăcămintelor de ţiţei, în condiţii dificile de climă (Arctica) şi la profunzimi mari, în mări şi s-au pus la punct tehnologii de recuperare secundară avansată, precum şi tehnologii de valorificare a nisipurilor şi şisturilor bituminoase; însă toate acestea duc la costuri mai ridicate decît preţul produselor importate, oferite de ţările membre OPEC. Această situaţie se datoreşte faptului că ţările membre OPEC, care au stabilit un preţ plafon al barilului de ţiţei destinat exportului nu iau în calcul în propriile rafinării acest preţ ci altul cu cel puţin 4 dolari/baril mai mic, de unde concluzia că preţul stabilit de OPEC pentru vînzarea ţiţeiului brut este artificial.
Printre măsurile preconizate a fi luate pentru a salva rafinăriile din S.U.A., se preconizează a fi luate următoarele:
— modificarea tarifelor de import pentru produsele petroliere importate;
— creşterea preţului cu amănuntul la benzină, prin corelarea acestuia cu preţul ţiţeiului;
— limitarea importului de benzină, ca şi în Japonia, unde importul de benzină este limitat la maximum 10% din consum.
Problema dezvoltării de noi rafinării pentru export în ţările Orientului Mijlociu constituie o preocupare şi pentru experţii Comisiei Economice vest-europene, întrucît excedentul de capacităţi de prelucrare a ţiţeiului în ţările membre ale Pieţei comune a început, de asemenea, să fie resimţit.
În ţările membre ale Pieţei comune, începînd din anul 1977 şi pînă în anul 1985, capacitatea de prelucrare s-a redus cu 33%, rafinăriile rămase în funcţiune atingînd în prezent un indice de utilizare a capacităţilor de producţie de 80%. Pentru anul 1990, se întrevede ca aceste ţări să consume circa 550 mil. t/an produse petroliere, din care o parte urmează a fi importată.
Rafinăriile noi ce urmează a fi puse în funcţiune în ţările Orientului Mijlociu şi în nordul Africii, în perioada 1984—1990, vor dispune de o capacitate de prelucrare suplimentară de 1 mil barili/zi (50 mil. t/an ţiţei brut) a cărei produse vor fi oferite pe piaţă.
Deşi din anul 1979 importul de produse petroliere scutite de taxe vamale, din Arabia Saudită, Kuwait şi Libia a fost plafonat, aceste plafoane au fost deseori depăşite, fără ca măsura convenită (de aplicare a unor taxe vamale) să se fi aplicat.
În condiţiile anului 1990, experţii Pieţei comune apreciază că ţările membre nu vor putea prelua din suplimentul de export al ţărilor membre OPEC mai mult de 20 mil. t/an produse petroliere (40% din total), din care 15 mil. t produse prelucrate şi 5 mil. t ţiţei brut.
Oricum, apariţia unor capacităţi excedentare de prelucrare a ţiţeiului pe plan mondial va crea, desigur, dificultăţi de ordin economic şi social, atît în ţările capitaliste dezvoltate, cît şi în cele care sînt producătoare şi exportatoare de ţiţei, ce doresc să înlocuiască exportul de ţiţei cu exportul de produse petroliere prelucrate.

Hydroc. Proc. 6/1985 M.L.

Noi investiţii în cercetările biotehnologice

În majoritatea ţărilor industrializate, biotehnologia a devenit ramura cea mai dinamică, în ceea ce priveşte dezvoltarea producţiei şi a activităţii de cercetare.
Astfel, în R. F. Germania s-a anunţat încă de anul trecut un amplu program de promovare a activităţii de cercetare fundamentală şi aplicată în domeniul biotehnologiei, pentru care, în perioada 1984—1989, se vor investi peste 1 mrd. mărci. Această activitate este coordonată de Centrul Naţional de Cercetări Biotehnologice, intitulat Societatea pentru Cercetări Biotehnologice din Bravnschweig-Stöckheim, în cadrul căreia se vor face mari investiţii pentru dezvoltarea laboratorului. În paralel, se vor dezvolta centrele de cercetări pentru ingineria genetică de la Köln, Heidelberg şi München. În aceste centre, se vor cerceta noi tehnici microbiene, tehnologia genetică, tehnologia culturilor de ţesuturi, tehnologia enzimelor, precum şi probleme legate de cercetări aplicate asupra plantelor şi animalelor. La Köln, cercetările se desfăşoară în cadrul Institutului Max Planck şi a Institutului Universitar de Tehnică Genetică, cercetări legate de biologia genetică de plante, iar la Heidelberg, în cadrul Institutului de Cercetări al Cancerului se vor studia probleme de genetica virusurilor şi a microbilor, precum şi probleme neurobiologice.
La München, în cadrul Centrului Genetic universitar şi al Institutului Max Planck de biochimie, se studiază sinteza chimică a materialelor ereditare, precum şi fracţionarea genelor.
În afara acestor 3 centre de cercetări fundamentale, s-au organizat şi două centre de cercetări biotehnologice aplicate, la Hanovra şi la Göttingen. Cercetările aplicate sînt axate pe elaborarea de tehnologii noi, pentru culturile de celule, pentru tehnologie genetică şi pentru procedee biotehnice la culturile de celule de plante, de animale şi umane, procedee enzimatice pentru prepararea de medicamente sau produse intermediare, precum şi pe cercetări privind realizarea de noi bioreactoare şi de tehnici automate de realizare a noilor biotehnologii.
Sumele afectate de către guvern pentru aceste cercetări, exprimate în mil. mărci sînt următoarele:

1984	111,4	1987	213,2
1985	132,3	1988	244,9
1986	175,3	1989	264,6

După datele preliminare estimate, costul cercetărilor este apreciat la 12 000 de mărci pe cercetător şi lună, iar costul unei cercetări aplicate pe ansamblu revine la 25% din valoarea totală a investiţiei, legat de aplicarea acesteia în industrie.
Este de menţionat faptul că valoarea producţiei de medicamente realizată prin procedee biotehnologice în R. F. Germania a atins 14 020 mil. mărci şi se apreciază că aceasta va creşte simţitor pînă la sfîrşitul acestui deceniu, ca urmare a dezvoltării activităţii de cercetare, conform programului expus.

Chem. Ind. nr. 9/1985 M.L

Evoluţia indicilor de preţuri în investiţiile din industria chimică vest-europeană

Conform datelor publicate de către revista Chemische Industrie, indicii de preţuri pentru investiţiile din industria chimică din R. F. Germania, luînd ca bază nivelul preţurilor din anul 1976 (100), au evoluat după cum urmează:

	1984	aprilie 1985
Maşini şi aparate	148,7	152,8
Conducte şi armături	152,3	156,3
Aparate de măsură şi control	142,8	146,4
Izolaţii	148,6	149,7
Echipament electrotehnic	141,6	145,6
Construcţii	147,5	148,0
Costul proiectării	143,1	143,5
Indicele mediu pe ansamblul unei instalaţii chimice	147,2	150,0

Chem. Ind. nr. 9/1985 M.L.

• tehnico-științifice

Procedee de condiționare a azotatului de amoniu pentru manipulare și depozitare

Azotatul de amoniu este o substanță foarte higroscopică și, prin absorbția apei din umiditatea atmosferică, se aglomerează. Procesul de aglomerare este favorizat și de schimbările de structură cristalină (la temperaturile de —18, 31,3 și 84,2°C) la care au loc și schimbări de volum (—29% în primul caz, +3,6% în al doilea caz și, respectiv, —1,3% în al treilea caz).

O altă particularitate a azotatului de amoniu constă într-o descompunere propagată a acestuia, în prezența ionului de clor, cînd îngrășămîntul este aprins, temperatura de aprindere fiind de 200°C, iar arderea lentă are aspectul arderii unei țigări. Datorită acestui fenomen, s-au studiat comportamentele diferitelor sorturi de îngrășăminte complexe conținînd clorură de potasiu și s-a constatat că, la un conținut de clorură de potasiu de chiar numai 4%, amestecurile de îngrășăminte complexe cu azotat de amoniu, odată aprinse, procesul de descompunere se autopropagă în masa de îngrășăminte cu viteze de 5—50 cm/h. Deși natura reacției de autodescompunere nu este în întregime elucidată, în final se ajunge la distrugerea completă a azotatului de amoniu. De aceea, îngrășămintele complexe conținînd clorură de potasiu cu azotat de amoniu trebuie utilizate cu toate precauțiile, cu atît mai mult cu cît temperatura de aprindere menționată poate fi coborîtă în prezența unor ioni metalici (de exemplu, de cupru) existenți accidental ca impurități în îngrășămintele complexe.

În ceea ce privește procesul de aglomerare a azotatului de amoniu, acesta poate fi determinat fie de crearea unor punți între cristale, fie prin adeziune capilară. Ultimul mecanism intervine în cazul în care în timpul depozitării se creează presiuni mari asupra materialului, care duc la deformarea particulelor individuale. Din studiile recent efectuate, a rezultat că tendința de aglomerare a azotatului de amoniu este influențată de următorii factori: impuritățile prezente; existența unor surse de umiditate; presiunea și temperatura de depozitare și tipul particulelor formate.

Pentru prevenirea aglomerării granulelor de azotat de amoniu în timpul manipulării și depozitării, s-au încercat numeroase procedee.

În prezent, cel mai larg răspîndit agent de antiaglomerare este azotatul de magneziu, adăugat în topitura de azotat de amoniu înainte de granularea acesteia. Acest procedeu, denumit Nitram, a fost pus la punct de către compania ICI. El constă din tratarea carbonatului de magneziu cu acid azotic de 57,60% în reactoare discontinue, cu formare de azotat de magneziu. Soluția obținută este filtrată pentru eliminarea impurităților conținînd fier, aluminiu și silice. După purificare, soluția de azotat de magneziu este diluată cu apă, pînă ajunge la o concentrație de 10% și apoi, amestecată cu acidul azotic destinat fabricării azotatului de amoniu obținut, conține 0,5% oxid de magneziu. Neutralizarea acidului azotic are loc la presiunea atmosferică, în două faze.

În prima fază, se obține o soluție de azotat de amoniu de 87%, care este apoi concentrată în a doua fază pînă la 99%, situație în care umiditatea soluției nu depășește 0,5%. Această soluție este pulverizată la temperatura de 185—190°C, cu formarea de granule. Prin introducerea agentului antiaglomerat prin acest procedeu, conținutul în azot al azotatului de amoniu, practic, nu se modifică. Un alt procedeu de prevenire a aglomerării azotatului de amoniu, care folosește, de asemenea, săruri minerale antiaglomerante a fost pus la punct de către compania suedeză Kema Nobel. Întrucît prin adaosurile de săruri de fier și de aluminiu folosite nu a fost rezolvată integral problema aglomerării, s-a trecut la folosirea unor amine cu catenă lungă pulverizate pe suprafața granulelor de azotat de amoniu. Un agent antiaglomerant nou a fost realizat de compania Mississippi Chemical Corp din S.U.A., sub numele de Permalen-34, care este un amestec de sulfat de amoniu și fosfat de amoniu. El previne sfărîmarea granulelor în timpul modificării formei cristaline. Conținutul de agent Permalen-34 în azotatul de amoniu este de 0,4%.

În anul 1967, compania engleză Fisons a pus la punct un nou procedeu de antiaglomerare, denumit Nitro-Top, în care picăturile de azotat de amoniu fierbinți sînt răcite într-un pat fluidizat, constituit dintr-o ceață, fină de particule solide. În aceste condiții, granula de azotat de amoniu, formată prin răcirea picăturii, încorporează pe suprafața sa pulberile inerte introduse în patul fluidizat în proporție de 0,4—1,1%. Ca pulberi inerte, se folosesc talcul, caolinul sau carbonatul de magneziu, acesta din urmă înglobîndu-se în proporție mai mare (5—7%).

Deși procedeele descrise reduc substanțial tendința de aglomerare a azotatului de amoniu, ele nu rezolvă pe deplin această problemă, așa încît cercetările pentru punerea la punct a unor noi procedee cu noi agenți antiaglomeranți nu a fost abandonată. În acest sens, trebuie menționat procedeul elaborat de compania olandeză NSM, care a abandonat procedeul de acoperiri cu pulberi inerte folosit și a introdus un procedeu propriu de acoperire a granulelor de azotat de amoniu cu alchilamine și ulei mineral. Pentru a asigura acoperirea omogenă a granulelor de azotat de amoniu cu o peliculă fină de alchilamine, s-a utilizat un aparat cu tambur rotativ compartimentat.

Aparatul utilizat este cilindric, orizontal, avînd o ușoară înclinație (2°). În primul compartiment, situat la extremitatea superioară a acestuia, se introduc granulele de azotat de amoniu necondiționate și se pulverizează pe suprafața lor alchilaminele topite (avînd C_{12}—C_{18}), la o temperatură ușor superioară punctului de topire a granulelor de azotat de amoniu. Cantitatea de alchilamine folosită reprezentînd 0,03—0,04% din cantitatea de azotat de amoniu supusă condiționării, s-a dovedit a fi suficientă pentru a crea pe suprafața granulelor o peliculă uniformă și continuă.

Din primul compartiment, granulele sînt trecute în compartimentul următor printr-o fantă, pentru continuarea procesului de formare a unei pelicule continue. Din experimentările practice pe scară industrială a rezultat că realizarea unei pelicule continue pe suprafața granulelor de azotat de amoniu necesită în total 6—8 compartimente în aparatul cu tambur rotativ, durata medie de ședere în tambur fiind în total de 5—8 min. Granulele rezultate din tambur sînt, răcite cu aer la temperatura de 27—28°C pentru ca pelicula de alchilamină formată să se solidifice.

După solidificarea peliculei, ele sînt introduse într-un alt aparat cu tambur rotativ similar cu primul, în care se pulverizează la temperatura mediului ambiant (15—30°C) ulei mineral. Cantitatea de ulei folosită reprezintă 0,03—0,1% din masa de azotat de amoniu. Recent, compania britanică Carless Chemicals a elaborat un procedeu în care ca agent antiaglomerant folosește un produs puternic polarizat, complexat cu oxid de magneziu calcinat, denumit Hypax MgO-Wax. Acest agent este aplicat în proporție de 0,07% din masa azotatului de amoniu la temperaturi variind între 70 și 105°C. Autorii procedeului afirmă că, prin pulverizarea granulelor cu acest agent antiaglomerant, oxidul de magneziu se așează pe suprafața granulelor lăsînd în exterior bariera hidrofobică a agentului polarizat, așa încît oxidul de magneziu acționează, în acest caz, atît ca absorbant al apei de cristalizare din granulă, cît și ca stabilizant împotriva schimbării formelor cristaline.

În Spania, se folosește ca agent antiaglomerant un agent tensioactiv cationic, denumit SK-FERT, iar în Franța, un alt agent antiaglomerant similar, denumit Galoryl. Aceste produse se livrează sub formă solidă și se dizolvă în apă, înainte de aplicare. În India, se folosește un agent tensioactiv denumit Fertflo, care se introduce în proporție de 0,05—0,1%, singur sau cu adaosuri de mate-

riale inerte (în proporţie de 0,3—0,5%). Enumerarea duce la concluzia că evitarea aglomerării granulelor de azotat de amoniu în timpul manipulării şi depozitării nu este pe deplin rezolvată, substanţele tensioactive dovedindu-se tot mai utile în acest domeniu.

Nitrogen, nr. 156/1985

M.L.

Modernizarea instalaţiei SAI de producere a îngrăşămintelor NPK

Societatea Scottish Agricultural Industries (SAI) a încheiat un contract cu societatea Babcock Woodall —Duckham Ltd. pentru a extinde şi moderniza instalaţia de producere a îngrăşămintelor NPK de la Leith, Edinburgh. Astfel, se vor extinde şi moderniza secţiile de reacţie şi filtrare ale instalaţiei de producere a acidului fosforic, a cărei capacitate va creşte la 55 000 t/an P_2O_5 Modernizarea instalaţiei de producere a îngrăşămintelor NPK se bazează pe introducerea sistemului de reactor cu conducte duble, pus la punct de societatea CdF Chimie. Acesta utilizează un reactor tubular în uscător, precum şi ca granulator, astfel încît căldura creată prin reacţia dintre amoniac şi acid fosforic poate fi utilizată foarte avantajos, reducîndu-se astfel atît consumul de combustibil, cît şi cantitatea de efluenţi. În plus, instalaţia va include un nou uscător, un evaporator pentru azotat de amoniu şi un sistem special de spălare AZF venturi/ciclon. Datorită modernizării, instalaţia de granulare a societăţii va fi capabilă să producă o întreagă gamă de îngrăşăminte NPK cu un conţinut de la 0 la 30% N şi va putea produce 1 150 t/zi. Anterior, la uzinele de la Leith nu se puteau fabrica sorturi cu mai puţin de 10% N.

Fertilizer International, nr. 216, dec. 1986, p. 7

L.B.

Un nou procedeu pentru conversia gazului natural în distilate medii

Societatea Shell a pus la punct un nou procedeu pentru conversia gazului natural în distilate medii, cum sînt: ţiţeiul, benzina şi petrolul lampant, care sînt utilizate drept combustibil şi în industria chimică. Noua tehnologie este competitivă din punct de vedere economic şi nu prezintă probleme în legătură cu mediul înconjurător. Procedeul (SMDS) constă în două trepte şi este independent din punctul de vedere al căldurii şi energiei. Prima treaptă utilizează un catalizator de sinteză Fischer — Tropsch, cu strat fix.

Gazul natural de alimentare poate fi convertit într-un amestec de gaz de sinteză, cu un raport hidrogen/oxid de carbon egal cu 2, utilizînd o oxidare parţială autotermică necatalitică. Dacă se utilizează reformarea metanului cu abur, raportul minim hidrogen/oxid de carbon atins este de aproximativ 3. Surplusul de hidrogen poate fi ars. În prima treaptă a procedeului cu două trepte, gazul de sinteză este convertit în parafine grele, utilizînd reacţia Fischer-Tropsch. Pentru reacţia Fischer-Tropsch se foloseşte un reactor tubular cu strat fix, mai simplu de proiectat şi de exploatat. Catalizatorul este instalat în interiorul tuburilor reactorului, care sînt răcite cu apă. În treapta a doua, ceara de „polimetilenă" (un amestec de C_1-C_{50}) este hidroizomerizată şi hidrocracată pentru a produce distilate medii. Materia primă este amestecată cu gaz de reciclare, care conţine hidrogen şi preîncălzite la temperatura reactorului. Prin acest procedeu se poate obţine o flexibilitate considerabilă în ceea ce priveşte produsele obţinute. Randamentul termic al proceceului este de 60%, randamentul teoretic maxim fiind de aproximativ 80%.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p. 15.

L.B.

Un nou tip de ceramică

Societatea Sumitomo Electric Industries din Japonia a pus la punct fabricarea unui tip de ceramică pe bază de azotură de aluminiu pentru ambalarea circuitelor integrate. Materialul are un coeficient de expansiune termică ca al siliciului, permiţînd chipsurilor să fie plasate direct pe baza ceramică. Această ceramică, produsă prin reprelucrarea pulberii de azotură de aluminiu la o consistenţă apropiată de cristalele unice şi prin sinterizarea materialului rafinat în condiţii de densitate înaltă, capătă o conductivitate termică de 10 ori mai mare decît alumina.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p. 15

L.B.

Un procedeu nou pentru descompunerea bifenililor policloruraţi

Un nou procedeu pentru descompunerea bifenililor policloruraţi a fost pus la punct de societăţile Clean Japan Chemical şi National Chemical Laboratory for Industry. Metoda constă în combustia bifenililor policloruraţi la 1000°C, după absorbţia bifenililor policloruraţi lichizi într-un compus anorganic, care constă, în special, din oxid de calciu şi oxid de magneziu. La 1 000°C, produsul se descompune în acid clorhidric, bioxid de carbon şi abur. Descompunerea completă necesită numai 2 s, la 1 200°C.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p. 16

L.B.

Derivat de ciclodetrină

Societatea Sanraku a pus la punct producerea unui derivat de ciclodetrină din amidon, utilizînd drojdii. Prin adăugarea grupelor metil la beta-ciclodetrină, noul compus obţinut este de 50 de ori mai solubil în apă decît ciclodetrina convenţională. În plus, preţul de cost poate fi redus la jumătate. Beta-ciclodetrina poate fi utilizată în cosmetică şi industria farmaceutică.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p. 16

L.B.

Antibiotic pe bază de cefalosporină

Societatea Seika Kaisha Ltd a anunţat că a pus la punct un antibiotic pe bază de cefalosporină, care poate fi administrat pe cale orală. Societatea va începe testele clinice în acest an şi speră să treacă la producţia industrială în anul 1990.

ECN, nr. 1203, noiemb., 1985, p. 16

L.B.

Polimeri fără pori

Un nou copolimer pe bază de poliaminoacid şi uretan a fost pus la punct de societatea japoneză Mitsubishi Chemical Industries. Acest compolimer poate fi utilizat ca piele artificială şi pentru înlocuirea vaselor de sînge. Deşi nu are pori, permite umidităţii să treacă prin el, fapt facilitat de radicalii de acid şi de poliuretani. În plus, acest copolimer previne trecerea prin membrană a bacteriilor şi virusilor. Radicalii de poliaminoacid imită celulele umane, permiţînd astfel să fie compatibili cu organele umane.

ECN, nr. 1203, noiemb., 1985, p. 16

L.B.

Determinarea uleiului mineral în ulei vegetal cu ajutorul cromatografiei în fază lichidă cu performanţă înaltă (HPLC)

A fost pusă la punct o metodă analitică cantitativă pentru determinarea uleiului mineral în ulei vegetal. Fracţiunile de hidrocarburi sînt izolate prin cromatografie în strat subţire şi analizate apoi prin cromatografie în fază lichidă cu performanţă înaltă. Această metodă permite să se detecteze pînă la 0,094% ulei mineral, fără o extracţie preliminară a materialelor nesaponificabile din uleiuri.

Grasas y Aceitas, nr. 4, iul. — aug. 1985, p. 154

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Petrosul International Ltd. din Canada a încheiat un acord cu societatea Amerada Minerals Corporation of Canada Ltd. pentru prelucrarea și comercializarea sulfului produs la instalația Olds Alberta, a cărei capacitate de recuperare a sulfului este de 192 000 t/an. De asemenea, societatea Petrosul va proiecta și construi o instalație de peletizare a sulfului la instalația Olds.

Sulphur, nr. 181, noiemb. — dec. 1985, p. 14

L.B.

În S.U.A., Societatea Chemical Marketing Services (CMS) din Tulsa a cumpărat două instalații de acid sulpuric de la societatea Western Nuclear Inc. Instalațiile vor fi amplasate la Riverton, Wyoming, și fiecare va avea o capacitate de 30 000 t/an. Sulful necesar instalației va fi achiziționat de la Martingas.

Sulphur, nr. 181, noiemb. — dec. 1985, p. 16

L.B.

În India, la Gùrgaon, societatea Jay Shree Tea and Industries Ltd. construiește o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 33 000 t/an și o instalație de superfosfat simplu cu o capacitate de 66 000 t/an, care vor intra în funcțiune în anul 1978.

Sulphur, nr. 181, noiemb. — dec. 1985, p. 16

L.B.

Instalațiile de acid sulfuric și superfosfat simplu ale societății Varinder Agro Chemicals Ltd. de la Barnala au ajuns să funcționeze la 95% din capacitate. În prezent, există un plan de extindere a capacităților, care va costa numai 18 mil. rupii, conform căruia, instalația de acid sulfuric, cu o capacitate de 33 000 t/an, va fi extinsă la 41 000 t/an, iar cea de superfosfat simplu granulat va trece de la 13 000 t/an P_2O_5 la 16 000 t/an P_2O_5. Pentru fabricarea acidului sulfuric se va utiliza procedeul cu dublă cataliză și dublă absorbție, iar aburul rezultat ca produs secundar va fi utilizat pentru a se obține cea mai mare parte din energia necesară instalației, rezultînd astfel o reducere a prețului de cost.

Sulphur, nr. 181, noiemb — dec. 1985, p 16

L.B.

În Japonia, societatea Nippon Mining Co. a anunțat recent că va investi aproximativ 200 mil. yeni pentru îmbunătățirea instalației de acid sulfuric pe bază de pirită de la Tomakomai. Instalația aparține societății Tomakomai Chemical Co. și are o capacitate de 396 000 t/an.

Sulphur, nr. 181, noiemb. — dec. 1985, p 16

L.B.

Societatea Rampur Distillery and Chemicals Co. Ltd., una dintre cele mai mari societăți de distilare din India, își va diversifica producția și va construi o instalație pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 33 000 t/an, și una pentru fabricarea superfosfatului, cu o capacitate de 11 000 t/an. Instalațiile sînt estimate la 73 mil. rupii și vor intra în funcțiune în anul 1988.

Sulphur, nr. 181, noiemb — dec.. 1985, p 17

L.B.

În R. F. Germania, societatea Rütgerswerke își mărește capacitatea de fabricare a rășinilor pe bază de hidrocarburi aromatice cu aproximativ 25% și astfel se va ajunge la o capacitate totală de 35 000 t/an, pentru a face față cererilor crescute pe piața mondială. Noile instalații amplasate la Duisburg — Meiderich, vor intra în funcțiune în acest an.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p 21

L.B.

Societatea Air Product din S.U.A. construiește o instalație pentru producerea gazelor industriale, cu o capacitate de 450 t/zi, la Galt, în apropiere de Sacramento, California. Producția va include argon, azot și oxigen și va fi utilizată de industria electronică din nordul Californiei și de industria petrochimică. Instalația va intra în producție în acest an.

Societatea mai construiește o instalație pentru producerea hidrogenului lichid, la Sacramento, cu o capacitate de 5 t/zi, și care va funcționa tot în acest an.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985. p 21

L.B.

Societățile belgiene Jansen Pharmaceutica și Coppée — Courtoy vor construi o instalație și vor da asistența tehnică pentru fabricarea produselor farmaceutice la Xian, în provincia Shaanxi, R. P. Chineză. Instalația va produce medicamente antiparazitice și anestezice și va intra în funcțiune în anul 1987. Societatea Coppée — Courtoy va proiecta instalația, un sistem de purificare a apei și clădirile auxiliare.

ECN, nr. 1203, noiemb. 1985, p. 22

L.B.

Producătorul de îngrășăminte Puri din Indonezia a pus la punct un program pentru a obține o reducere a consumului de energie din istalațiile sale. Astfel, se va modifica instalația de producere a amoniacului Pursi, și se va optimiza capacitatea de producție. De asemenea, se fac studii de fezabilitate pentru alte 4 instalații de îngrășăminte Pursi pentru a se evalua posibilitățile de economisire a energiei.

Fertilizer Internațional, nr. 216, dec. 1985, p 6.

L.B.

Societatea Polimex — Cekop din Polonia va furniza societății Ecimat din Cuba o instalație pentru fabricarea acidului sulfuric. Instalația va fi amplasată la Santa Lucia, va avea o capacitate de 200 000 t/an și se estimează că va costa 4,6 mil. dolari.

Fertilizer International, nr. 216, dec. 1985, p 6

L.B.

În S.U.A. Societatea IMC va instala un nou echipament pentru recuperarea energiei la complexul de fosfați de la New Wales, Florida. Aceasta reprezintă a treia și ultima fază a unui program care prevedea asigurarea complexului cu energie proprie. Faza inițială a proiectului care a început în anul 1983 a implicat instalarea unui turbogenerator de 58,6 megawați. Faza a doua a adăugat echipament special de recuperare a căldurii și electric pentru a obține mai mult abur disponibil pentru turbogenerator. Faza finală care va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1986 va implica supraîncălzitoare adiționale pentru a permite utilizarea completă a turbogeneratorului și va costa aproximativ 5 mil. dolari. Complexul are capacitatea să producă 550 000 t/an DAP, 159 000 t/an MAP pulbere și 125 000 t/an P_2O_5 TSP. Capacități intermediare includ 1,3 mil. t/an P_2O_5 acid fosforic și 3,2 mil. t/an acid sulfuric.

Fertilizer International nr. 216. dec. 1985, p 22

L.B,

În Anglia, societatea Scottish Agricultural, Industries (SAI) construiește o nouă instalație de acid azotic, la Leith, care va avea o capacitate de producție de 165 000 t/an. Ea va costa aproximativ 12 mil. lire și va intra în producție în acest an Noua instalație va avea o coloană de absorbție pusă la punct de Societatea AKF din Olanda. La intrarea în producție, ea va înlocui una din cele 2 instalații de acid azotic de la Leith.

Nitrogen, nr. 157, sept.-oct. 1985, p. 14

L.B.

Societatea National Fertilizer Co of Nigeria (Nafcon) construiește un complex de îngrășăminte la Onne. Complexul va cuprinde o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 272 000 t/an N, o instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 228 000 t/an N, și una pentru producerea îngrășămintelor complexe NPK, cu o capacitate de 330 000 t/an. Instalația va intra în funcțiune în anul 1987. Potasa și acidul fosforic necesare vor fi importate.

Nitrogen, nr. 157, sept.-oct. 1985, p. 16

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Biopolul, un polimer natural cu utilizări multiple

În anii '70, ca urmare a crizei petrolului, compania chimică britanică ICI a organizat un grup de cercetări biologice, în vederea obținerii de produse chimice pe căi biologice. Una din temele studiate de acest grup a fost procesele de fermentație pentru transformarea zaharului în polihidroxibutirat (PHB), un polimer biodegradabil, ce folosește o materie primă regenerabilă.

Polihidroxibutiratul a fost izolat și caracterizat la Institutul Pasteur din Paris încă din anul 1925, dar abia în anii '60, în S.U.A., a început să fie produs în cantități mici pentru studierea posibilităților lui de utilizare. Procedeul era ineficient, iar extracția polimerului, foarte scumpă. Polimerul obținut era contaminat cu reziduuri de bacterii care creau dificultăți la purificarea lui.

Compania ICI, care a cîștigat în ultimii ani o bogată experiență în fermentația industrială în proces continuu prin punerea la punct a procedeului de obținere a proteinei monocelulare Pruteen, a hotărît adaptarea acestui procedeu la obținerea PHB-ului.

Primele cercetări s-au axat pe selecționarea unor bacterii și a unor medii de cultură optime. În acest sens, s-a ajuns la concluzia că bacteria din specia *Alcaligenes eutrophus* este capabilă să producă PHB în concentrații mari.

PHB este un polimer termoplastic puternic cristalin, avînd punctul de topire în jurul temperaturii de 180°C. În ceea ce privește gradul de cristalinitate, aspect, punct de topire și rezistență mecanică a filmelor obținute, PHB se compară cu polipropilena.

Din cercetările efectuate, a rezultat că prin adaosul în masa de fermentație a unor cantități variabile de acid propionic, se obține o serie de copolimeri bazați pe un nou monomer, 3 hidroxivalerianat, (PHV).

Efectul încorporării unor cantități reduse de acid propionic constă în reducerea cristalinității, precum și a punctului de topire, ceea ce face ca acest copolimer să fie mai ușor de prelucrat și mai flexibil decît homopolimerul PHB.

Copolimerul obținut prin acest procedeu poartă denumirea de Biopol care la rîndul lui poate fi amestecat cu alți polimeri, cu o gamă largă de aditivi ca, de exemplu, plastifianți, pigmenți precum și cu agenți inerți.

Compania ICI a produs o gamă largă de copolimeri Biopol pentru a li se studia proprietățile și a li se determina domeniile de utilizare. Cu prilejul experimentărilor efectuate, a rezultat că Biopolul nu poate fi utilizat ca un polimer cu performanțe mecanice ridicate și nici la fabricarea de bunuri de larg consum pentru că este prea scump. Fiind însă un polimer biodegradabil, el poate fi utilizat la fabricarea de flacoane și de articole de igienă pentru spitale, la ambalarea unor alimente, și la fixarea plăcilor oaselor fracturate, la separarea de izomeri optici prin cromotografie în fază staționară, la sinteza unor medicamente și chimicale fine, folosind D(-)3 hidroxibutiratul și D(-)3 hidroxivaleriantul și, în sfîrșit, datorită faptului că este biodegradabil, sub formă de peliculă fină ca agent de solubilizare lentă a medicamentelor de uz uman și veterinar, a insecticidelor și pesticidelor în horticultură etc.

De fapt, acest copolimer constituie un nou material plastic, care combină avantajele polimerilor naturali cu cele ale polimerilor sintetici. Noul copolimer este biodegradabil și biocompatibil, el poate fi produs dintr-o materie primă naturală regenerabilă, pe scară industrială și poate fi prelucrat prin injecție, prin topire, prin extrudere, folosind procedee convenționale de prelucrare a materialelor plastice. Pentru determinarea domeniilor noi de utilizare a Biopolului și pentru desfacerea producției în aceste domenii, compania ICI colaborează în prezent cu alte 50 de companii.

În prezent, Biopolul se produce pe scară pilot, în cantități relativ mici, în scopuri experimentale. În viitor, Compania ICI intenționează să treacă la producția de Biopol în instalația de Pruteen la nivel de circa 150 000 t/an. Se apreciază că, în perspectiva industrializării acestui copolimer, prețul acestuia nu va depăși 1 500 £/t ca urmare a perfecționărilor tehnologice ce se experimentează în prezent. Dintre acestea, cea mai importantă este înlocuirea extracției cu solvenți a polimerului pentru purificarea acestuia prin purificare enzimatică. În Anglia, ca de altfel în toate țările Pieței comune, conform reglementărilor în vigoare, prețul de vînzare a zahărului industrial este de circa patru ori mai mare decît prețul mondial și guvernul britanic intervine în prezent pentru eliminarea acestor reglementări, care frînează efectiv dezvoltarea producției de Biopol.

În alte țări ale lumii, nu există asemenea restricții și în prezent fabricația Biopolului sau a PHB sînt eficiente din punct de vedere economic. Astfel, în India, unde melasa este folosită la fabricarea etanolului în vederea obținerii prin deshidratare a etilenei, utilizată la fabricarea clorurii de vinil și a polimerului acesteia, fabricarea de polimeri din etanol prin fermentație bacteriană este eficientă. În această situație se află multe țări cu climă tropicală, mari producătoare de zahăr, care pot fabrica polimerii necesari pe cale bacteriană, fără a mai recurge la importul de petrol și la prelucrarea acestuia la etilenă.

În favoarea dezvoltării producției de Biopol pledează și faptul că în țările industrializate s-a intensificat în ultimii ani tendința de a se renunța la ambalaje, mai ales alimentare, greu de recuperat, nebiodegradabile, tendința remarcată atît în țările vest-europene, cît și în S.U.A. și înlocuirea acestora cu ambalaje biodegradabile, pentru a restrînge volumul uriaș al deșeurilor ce impurifică sub o formă sau alta mediul înconjurător.

De aceea, specialiștii britanici sînt de părere că într-o serie de țări din America de Sud din Africa de Sud din sud-estul Asiei, precum și din zona Caraibilor care dispun de importante cantități de biomasă și care nu dispune de resurse proprii de țiței, este mai avantajoasă realizarea din biomasă de polimeri pe cale microbiană decît pe cale petrochimică iar în țările puternic industrializate producția de biopolimeri se va impune în timp, pentru a înlocui polimerii nebiodegradabili realizați de industria petrochimică.

Manufac. Chem. oct. 1985

M.L.

Cercetări în domeniul calculatoarelor biologice în Uniunea Sovietică

În numeroase locuri din lume, au apărut în ultimul timp preocupări pentru punerea la punct de dispozitive biologice ce au rolul de captori, de procesori și de organe de execuție în cadrul calculatoarelor, în vederea realizării în final de calculatoare biologice. În Uniunea Sovietică, în cadrul Institutului de Biofizică, precum și în alte institute de cercetări se fac ample cercetări în acest domeniu.

Întrucît dispozitivele biologice sînt în măsură să transforme energii de diferite tipuri (chimică, mecanică, luminoasă, electrică), teoretic, toate organele calculatoarelor pot fi biologice. Sursa de informații de intrare a unui calculator biologic este constituită din captori convertizori. Ei reacționează cu substanțe din cele mai diferite, cu o sensibilitate deosebită, captînd efectiv molecule separate din mediul înconjurător. Acești bioconvertizori sînt, de fapt, proteine și enzime fixate pe plăci suport de hîrtie, polistiren, poliamide, sticlă, metal etc., fapt ce le conferă proprietatea de a fi ușor de manipulat. Se pot chiar conecta la aceste plăci colonii de microorganisme. Cercetările efectuate în cadrul Institutului de Biofizică al Uniunii Sovietice au demonstrat că, prin numeroase caracteristici, o moleculă de proteină globulară poate fi considerată ca un corp solid cu proprietăți mecanice similare celor ale sticlei organice și ale ebonitei. Singura diferență dintre acestea din urmă și proteina globulară constă în faptul că o moleculă de proteină are o elasticitate ce se modifică după direcții diferite. Ținînd seama de această particularitate, se pot construi cu ajutorul proteinelor globulare așa-numiții captori schemomecanici.

Să presupunem că „intrarea" unui calculator care controlează un proces tehnologic captează substanțele chimice care trebuie analizate. Captorul trebuie să înregistreze concentrația acestora și să emită un semnal determinat. În cursul acestei operații proteinele imobilizate și fixate pe o

plachetă își schimbă dimensiunile (se dilată sau se comprimă) captînd atomii sau moleculele altor substanțe, ceea ce poate fi ușor înregistrat. Apoi captorul își reia poziția inițială. Procesoarele constituie, de fapt, creierul calculatoarelor. În ele se realizează prelucrarea informației. Acolo informația este divizată în diferiți componenți, transformată și sintetizată din nou.

Biologizarea calculatoarelor necesită însă o muncă asiduă întrucît cadența unui calculator biologic, a cărui bază constă dintr-o rețea de neuroni nu a depășit 10^2 operații pe secundă, în timp ce calculatoarele convenționale actuale au o cadență ce a depășit 10^6 operații pe secundă și se apreciază că în viitorul apropiat aceasta va atinge 10^9 operații pe secundă, iar la începutul secolului viitor se consideră că va atinge 10^{12} operații pe secundă.

Pentru ca biocalculatoarele să poată concura calculatoarele actuale convenționale, oamenii de știință sovietici preconizează adaptarea procedeelor de autooscilație la calculatoare. Cercetătorul sovietic Belonșov a descoperit încă din anul 1956 modelul reacției de autooscilație. În anul 1970, cercetătorii Jabotinski și Zaibin au creat un mediu chimic activ, respectiv, un procesor chimic cu autooscilații alcătuit dintr-un strat foarte subțire al unei soluții care își schimbă culoarea la intervale regulate ca și cum ar fi o ființă vie.

În natură, fenomenul de autooscilații asigură transferul informațiilor în organismele vii, contracțiile musculare și cardiace, etapele inițiale ale morfogenezei la anumite organisme primitive, în procesele de acționare a catalizatorilor și în multe alte situații. Dacă o autooscilație se propagă într-un mediu oarecare cu o viteză de numai 0,1 mm/s, aceasta corespunde unei cadențe de 10^6 operații pe secundă.

Pe o porțiune de peliculă pe care s-au fixat moleculele unei proteine avînd diametru de 30—50 Å, aceasta poate conține peste 10^{12} molecule active, așa încît la deplasarea unei unde plane pe această peliculă în fiecare secundă se produc 10^{12} comutări.

Iată deci o cale posibilă pentru aducerea bioprocesoarelor în perspectivă la competitivitate cu calculatoarele electronice, deși studiile ce se vor efectua în acest domeniu sînt încă de lungă durată.

În ceea ce privește biologizarea memoriei calculatoarelor trebuie menționat faptul că proteina bacteriodopsină deshidratată are proprietatea de a se opri la un anumit stadiu al ciclului său fotochimic, conservînd imaginea înregistrată. În consecință oamenii de știință apreciază că în perspectivă va deveni posibilă utilizarea acestei proteine ca fotopurtător, întrucît prin fotosensibilitatea pe care o au aceste proteine vor juca probabil în curînd rolul de materiale fotografice. Aceste proteine cristalizează cu ușurință, formînd un film a cărui rețea cristalină are distanța dintre două ochiuri ale rețelei de circa 40 Å. Fiecare moleculă se colorează sub efectul unei radiații laser.

Aceste pelicule pot fi reutilizate de nenumărate ori întrucît imaginile înregistrate se șterg cu ușurință. Datorită acestor proprietăți, numeroși oameni de știință preconizează utilizarea unor astfel de proteine la realizarea unor memorii optice.

În anul 1978, colaboratorii Institutului de Biofizică au obținut prima peliculă de memorie optică cu ajutorul proteinelor. De atunci, cercetările s-au axat pe îmbunătățirea continuă a acestei pelicule, așa încît se poate afirma că în anul 1982 a fost realizată prima fotomemorie biologică.

Din experiențele efectuate, a rezultat că folosind proteine la care o singură și unică moleculă își schimbă culoarea, precum și radiații laser capabile să asigure o înregistrare și o ștergere rapidă a informației, cercetătorii sovietici au ajuns la concluzia că se pot concepe memorii unice în genul lor, memorii cu o capacitate nelimitată.

Capacitatea — limită a acestor memorii putînd atinge 10^{14} bit/cm^3, se poate afirma că un disc fabricat din aceste materiale și avînd dimensiunile unui disc muzical poate înregistra textele cuprinse în mai multe zeci de mii de cărți.

Punerea la punct a unor asemenea fotomemorii biologice poate fi considerată ca un început practic de utilizare a înregistratoarelor biologice de informații în scopuri practice.

Desigur, oamenii de știință sovietici afirmă că toate aceste realizări trebuie considerate ca primii pași în realizarea de calculatoare biologice.

Ei apreciază, pe baza rezultatelor obținute, că la sfîrșitul acestui secol calculatoarele biologice vor deține un rol important în dezvoltarea științei și tehnicii.

Nouv. Mosc. nr. 29/1985

M.L.

Un procedeu continuu de separare a enzimelor prin extracție încrucișată

Enzimele extrase din microorganisme precum și alte proteine biologic active sînt utilizate în numeroase domenii, atît în scopuri analitice, cît și drept catalizatori în diverse procese biochimice în industria de medicamente și în industria alimentară.

Datorită noilor aplicații în care enzimele și-au găsit în ultimii ani domenii de utilizare, majoritatea enzimelor intracelulare trebuie să fie supuse unor operații de purificare.

Cercetările axate pe purificarea enzimelor preocupă cercuri largi de cercetători din multe țări, în ultimul timp punîndu-se la punct, în acest scop, numeroase procedee care prezintă însă dificultăți atunci cînd trebuie aplicate pe scară industrială, una din acestea fiind faptul că extracția nu se poate face în proces continuu. Separarea enzimelor de deșeuri celulare în proces continuu prin extracție încrucișată a fost recent pusă la punct de Institutul de Cercetări Biotehnologice din Braunschveig — R. F. Germania. Cercetările au durat peste doi ani și s-au bazat pe distribuția proteinelor într-un sistem apos în două faze. Acest sistem poate fi trecut în fază industrială fără dificultăți și se bazează pe incompatibilitatea dintre două soluții apoase de polimeri.

În tabelul 1. se indică randamentele obținute prin acest procedeu la o extracție încrucișată, pentru cîteva enzime intra celulare.

Tabelul 1

Enzime	Microorganisme	Concentrația biomasei, %	Factorul de îmbogățire
Penicilinacilază	Escherichia coli	20	8
Formiat dehidrogenază	Candida bridinii	33	2
Furmarază	Brevibacterium	20	7,5
L-2-hidroxicaproat dehidrogenază	Lactobacillus compusus	20	17
Pululanază	Klebsiella pneumoniae	25	2

În tabelul 2, sînt date cîteva exemple de separări de enzime prin extracția încrucișată în mai multe trepte.

Tabelul 2

Enzime	Microorganisme	Număr de trepte de extracție	Factorul de îmbogățire
Fumarază	Brevibacterium amoniagenes	2	22
Formiat dehidrogenază	Candida boidinii	3	4,4
Leucin dehidrogenază	Bacilus sphaericus	2	3,1
Aspartaza	Escherichia coli	3	18
Glucozo-6-fosfat dehidrogenază	Lenconostoc species	2	5

Din datele prezentate, rezultă că extracția încrucișată în mai multe trepte duce la o creștere a factorului de îmbogățire a extractului. Astfel, în cazul separării fumarazei, factorul de îmbogățire crește de la 7,5 la o singură extracție, încrucișată la 22 în cazul folosirii a două extracții, iar în cazul formatdehidrogenazei, acest factor crește de la 2 la o singură extracție, la 4,4, în cazul folosirii a trei extracții.

Chem. Ind. nr. 8/1985

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Formarea, structura și cristalizarea aliajelor Al-metal tranziţional. Aliaje metastabile $Al_{86}Cr_{14}$, $Al_{86}Mn_{14}$ și $Al_{86}Fe_{14}$ au fost preparate prin solidificarea rapidă din topitură la răcirea cu o viteză de aproximativ 2.10^6 K/s. Măsurătorile cu raze X arată că toate cele trei aliaje prezintă structuri similare non-Bravais. Picurile de difracţie lărgite pentru aliajul Al—Fe indică o dimensiune de circa 60 Å a cristalitelor. Măsurătorile de analiză termică arată că aliajele se transformă în cristale cu structură convenţională la aproape 670 K. Fazele cristaline pentru cele trei aliaje sînt $Al_{11}Cr_2$ + Al, Al_6Mn + Al și Al_6Fe + Al. La aproximativ 800 K, în aliajul Al—Fe se produce o nouă tranziţie Al_6Fe + Al_3Fe + Al.

DUNLAP, R. A și DINI, K., Can. J. Phys., 63, nr. 10, oct. 1985, p. 1267—1269
T.S.

Studiul formării de emulsii în sistemele de ţiţei-apă, în condiţii de laborator. Studiile au fost îndreptate asupra determinării stabilităţii și caracteristicilor reologice ale emulsiilor formate de ţiţeiul provenit de la Algyö-2 cu apă distilată, precum și cu soluţiile apoase de diverși electroliţi anorganici și agenţi tensioactivi neionici. Autorii au examinat influenţa exercitată de cantităţile relative ale fazelor, de temperatură, de natura și cantităţile sărurilor anorganice și de agenţii tensioactivi asupra proprietăţilor emulsiilor. S-a stabilit că emulsiile de tip A/U formate de ţiţei cu apă deionizată sînt pseudoplastice și posedă caracteristici tixotrope. Dimensiunile picăturilor fazei apoase, respectiv polidispersitatea sistemului, cresc cu cantitatea fazei apoase, în timp ce caracterul plastic și stabilitatea emulsiei scad cu temperatura. Se poate admite că, în prezenţa unor cationi polivalenţi, procesele care au loc pe suprafaţa-limită dintre ţiţei/apă sînt răspunzătoare pentru întărirea caracterului pseudoplastic, a stabilităţii structurale, precum și a caracterului tixotrop. Vîscozitatea plastică a emulsiilor este micșorată de substanţele tensioactive neionice. În funcţie de concentraţie, în prezenţa agenţilor tensioactivi se pot forma emulsii atît de tip U/A, cît și de tip A/U. Cantitatea de agenţi tensioactivi necesară schimbării de fază (inversiunii) creşte cu valoarea HLB. Emulsiile cu vîscozitatea plastică mică, cu mediul de dispersie apos, sînt în general de tip mixt U/A/U și sînt nestabile la temperaturi ridicate. Pe baza experienţelor se poate stabili că, în cazul utilizării agenţilor tensioactivi neionici cercetaţi, în scopul dislocării ţiţeiului, nu este de aşteptat în condiţii de stocare, o formare de emulsii cu efect defavorabil asupra gradului de dislocare, precum și a reglării mobilităţii.

FELIÁN, B., BALÁZS, J. și LAKATOS, I., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 9, sept. 1985, p. 378—385.
A.W.

Dezvoltări recente în interpretarea sistemelor cromofore ale azobenzenelor și în prezicerea maximelor de absorbţie. În literatură se găsesc diferite încercări de explicare general valabilă a comportării azobenzenelor. În acest sens se menţionează teoria rezonanţei, regulele Dewar, considerarea drept diazapoliene și drept cromofori CT („Charge transfer" — transfer de sarcină). S-a constatat că numai considerarea benzii de culoare drept bandă CT intramoleculară permite explicarea tuturor efectelor de substituţie. Alături de efectele electronice, se discută efectele sterice și ale solventului asupra maximelor de absorbţie ale azobenzenelor, precum și acţiunea acizilor (acicromie). În continuare se dă o trecere în revistă a posibilităţilor calculului anticipat al maximelor de absorbţie. În acest scop se pretează, în afară de procedeul PPP, mai ales un sistem de incremente uşor accesibil.
Articolul are 59 de referinţe bibliografice.

MUSTROPH, H., Z. Chem., 25, nr. 11, noiem. 1985, p. 385—392.
A.W.

Comportarea agenţilor tensioactivi în soluţii apoase. Pe baza a diferite sisteme de agenţi tensioactivi se discută modele pentru agregarea acestora în soluţii apoase. Agregarea are loc în mod normal prin micelele sferice la bastonaşe și plăcuţe, în funcţie de constituţia agenţilor tensioactivi domeniile de existenţă a diferitelor forme de agregate putînd fi diferite. De regulă, agenţii tensioactivi monocatenari formează cu contraioni slab asociaţi, pînă la concentraţii ridicate, micele sferice; cu contraioni puternic asociaţi se formează, adesea chiar la concentraţii mici agenţi tensioactivi, bastonaşe, în timp ce mai cu seamă agenţi tensioactivi cu resturi hidrofobe voluminoase, cum sînt cei bicatenari sau chiar agenţii tensioactivi perfluoruraţi formează la concentraţii scăzute adesea plăcuţe respectiv lamele duble. Capitolul următor tratează dinamica formării de agenţi tensioactivi. Aceştia schimbă mereu monomeri cu soluţia, deosebindu-se două procese: în cursul celui mai rapid, agenţii tensioactivi își modifică gradul lor de agregare prin cedare sau preluare de monomeri, iar în procesul mai lent se pot desface sau reforma micele întrege. Se discută apoi influenţa agregatelor de agenţi tensioactivi asupra comportării reologice a soluţiilor de agenţi tensiocativi. În cadrul capitolului despre amestecurile de agenţi tensioactivi se arată că, prin alegerea corespunzătoare a agenţilor tensioactivi se pot crea condiţii în care se formează agregate anizometrice, deși ambii parteneri formează micele sferice. Cu privire la solubilizarea de aditivi în micele, se relevă în special modificările formei de agregare. În ultimul capitol se discută interacţiunile atractive între agregate, care pot duce la formarea de faze izotrope cu vîscozitatea mică și la formarea de mezofaze cristaline lichide.

HOFFMANN, H. și ULBRICHT, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111, nr. 15, și 18, 15 noiem. 1985, p. 581—585.
A.W.

Măsurarea izotermelor de adsorbţie a n-alcanilor pe site moleculare 5A. S-au măsurat izotermele de adsorbţie pentru *n*-heptan și *n*-dodecan pe site moleculare 5A, în domeniul de temperatură 373—573 K. S-a constatat că atît coeficienţii de interacţiune adsorbit-adsorbant, cît și cei pentru adsorbit-adsorbit descresc cu creşterea temperaturii. Adsorbţia este localizată pentru *n*-heptan și nelocalizată pentru *n*-dodecan, în zeolit 5A, în acord cu modelul REES și WILLIAM. Analizînd modelul van der Waals se constată că la încărcare mare pentru *n*-heptan și *n*-dodecan, adsorbţia mobilă poate fi exclusă.

PAL, T. K., ROESCH, J., FETTING, și MUKHERJEE, R. N., Hung J. Ind. Chem., 13, nr. 2, 1985, p. 137—147.
T.S.

Studii cu privire la fibre schimbătoare de ioni pe bază de polistiren. III. Un nou schimbător de ioni chelatic în formă de fibră și proprietăţile lui de adsorbţie pentru ioni de metale grele. Pentru a mări viteza de adsorbţie și a uşura tratamentul unor materiale schimbătoare de ioni, autorul a cercetat schimbători de ioni chelatici care au o mare arie a suprafeţei pe unitate de greutate și care pot fi utilizaţi în variate forme. El a preparat pentru prima dată o fibră chelatică de tip acid iminodicarboxilic, cu grupe $-N(CH_2COOH)_2$ și $-N(CH_2CH_2COOH)_2$, folosind o fibră compusă (composit) din polistiren—polipropenă ca materie primă. Această fibră a fost folosită pentru adsorbţia ionilor Cu^{2+}. Viteza de adsorbţie a acestor ioni de către fibră depinde de conţinutul de apă a acesteia. Vitezele de adsorbţie sînt discutate în lumina teoriei cinetice a schimbului de ioni izotopic pentru sistemul de fibre. Ecuaţia de difuziune a acestui schimb pentru o fibră cilindrică fără sfîrșit a fost rezolvată în cazul unui control de difuziune ideală a particulei, prin modificarea metodei folosite pentru răşini sferice. Ca aplicaţii practice, se discută îndepărtarea ionilor Cu^{2+} și Mn^{2+} din soluţii prin metode cu pat fix de răşină. S-a constatat că fibra chelatică are o viteză de adsorbţie pentru Cu^{2+} de 10—15 ori mai mare decît obișnuitele fibre chelatice.

YOSHIOKA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2618—2625.
E.B.

Reducerea fotochimică a poliwolframaţilor. A fost realizată o celulă fotogalvanică cu o soluţie de decawolframat ($W_{10}O_{34}^{4-}$) de tetrabutilamoniu în acetonitril cu o concentraţie de 0,2 M în atomgram de wolfram. Dispozitivul utilizat comportă un electrod de platină iradiat şi un electrod de grafit neiluminat. Sînt determinate condiţiile de utilizare a pilei pentru a obţine cea mai bună conversie a luminii în putere electrică. Este propus un mecanism global: decawolframatul excitat de lumină este redus reversibil; un donor de electron sau apa este oxidat în timpul reacţiei. S-a demonstrat că mecanismul implică doi fotoni. Forţa electromotoare dezvoltată este de 650 mV şi randamentul experimental este de aproximativ 1%.

FOLCHER, G., PARIS, J. şi CHAUVEAU, F., Can. J. Chem., 63, nr. 10, oct. 1985, p. 2703—2706.

T.S.

Comportarea electrochimică a fotoelectrodului din fosfură de bor de tip *p* în soluţie acidă. A fost cercetată comportarea fotoelectrochimică a fosfurii de bor de tip *p* (*p* — FB) în soluţie acidă. S-a constatat că fotocatodul *p*—FB are un bun răspuns la lungime de undă (E_g = 2,0 eV) şi este stabil într-o soluţie acidă (acid sulfuric) sub iradiere. În aceste condiţii se dezvoltă hidrogen, cu o eficienţă de curent de circa 100%. Fotocurentul creşte cînd *p*—FB este tratat la suprafaţă cu ruteniu, într-o concentraţie şi cu o durată de tratament convenabile. O celulă fotoelectrochimică $Pt(H_2)$/0,5 m H_2SO_4//0,5 m H_2SO_4/*p*-FB s-a dovedit a avea un folovoltaj la circuit deschis de 0,45 V, densitatea curentului la scurt circuit de 2,4 mA cm^{-2} şi un factor de încărcare de 0,25.

LEE, J., FUJISHIMA, A., HONDA, K. şi KUMASHITO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2634—2637.

E.B.

Studii conductometrice şi potenţiometrice cu privire la asocierea α-ciclodextrinei cu agenţi tensioactivi ionici şi omologii lor. Este descrisă determinarea conductometrică a constantelor de asociere a α-ciclodextrinei cu diferiţi agenţi tensioactivi ionici şi omologi ai acestora (dodecilsulfat de sodiu, clorură de 1-dodecilpiridiniu, clorură de dodeciltrimetilamoniu, clorură de dodecilamoniu, *p*-dodecilbenzensulfonat de sodiu, 1-alcansulfonaţi de sodiu). S-a constatat că la ionii 1-alcansulfonat cu atomi de carbon (*n*) între 5 şi 12, constanta de asociere creşte în mod regulat cu *n*, pînă la *n* = 10, după care se menţine constantă. Constantele de asociere pentru 1-dodecansulfonat de sodiu şi clorurile de dodecilamoniu, dodeciltrimetilamoniu, şi 1-dodecilpiridiniu sînt de mărimi similare. A fost efectuat de asemenea un studiu potenţiometric pentru obţinerea de informaţii cu privire la efectul complexării asupra proprietăţilor micelare în cazul dodecilsulfonatului de sodiu şi clorurii de dodeciltrimetilamoniu. În ambele cazuri s-a constatat o creştere liniară a concentraţiei micelare critice şi o descreştere liniară a gradului de asociere a contraionilor cu micela, atunci cînd concentraţiile în ciclodextrină cresc. Se explică această observaţie prin faptul că complexul format din ionul agentului tensioactiv cu molecule de α-ciclodextrină este solubilizat în regiunea hidrofilă de la suprafaţa micelei de agent tensioactiv, ceea ce conduce la o descreştere a densităţii de sarcină de la suprafaţă.

SATAKE, I., IKENEUE, T., TAKESHITA, T., HAYAKAWA, K. şi MAEDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 10, oct. 1985, p. 2746—2750.

E.B.

Studii cinetice cu privire la echilibrul stabil cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă. X. Separarea rotamerilor acetanilidelor. În lucrări anterioare, autorii au demonstrat că echilibrele stabile în soluţii pot fi examinate cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă (HPLC = high performance liquid chromatography"), bazată pe principii convenţionale. Ei au denumit metoda HPLC „dinamică" ca imitaţie a metodei RMN „dinamică". Au fost separaţi doi rotameri ai formanilidei la temperaturi joase şi s-a arătat că raporturile dintre rotameri sînt influenţate de compoziţia solventului, cît şi de concentraţie, Lucrarea prezentată se ocupă cu separarea unor derivaţi ai acetanilidei. Se ştie că acetanilida există ca o structură aproape plană şi electronii π ai ciclului benzenului pot fi parţial delocalizaţi în partea $\rangle N^+ = C\langle^{O^-}$ formînd un sistem conjugat, parţial extins. Împiedicarea sterică între ciclul benzenului şi grupa metil este atît de mare încît acetanilida există numai sub forma *Z*; prezenţa formei *E* nu a fost confirmată pînă în prezent prin RMN. În actuala lucrare, autorii au cercetat, prin HPLC, rotaţia restrînsă în jurul legăturilor carbonil—azot la unele acetanilide şi au reuşit separarea, la temperaturi scăzute, a doi rotameri (formele *E* şi *Z*), confirmînd prezenţa unei cantităţi foarte mici de rotamer *E* în cazul unor acetanilide substituite sau nesubstituite. Rotaţia internă în jurul legăturii carbonil-azot este serios restrînsă cînd ambele poziţii *orto* din ciclul benzenului sînt ocupate de substituenţi voluminoşi. A fost determinat şi raportul dintre formele *E* şi *Z* în diferiţi solvenţi. S-a constatat că procentul de formă *E* este mai mare cînd acetanilidele sînt dizolvate în solvenţi nepolari, cum sînt cloroformul şi hexanul. În general, procentele de formă *E* descresc în ordinea: 2-metilacetanilidă > 4-metilacetanilidă > 3-metilacetanilidă > acetanilidă. Din rezultatele obţinute prin HPLC şi RMN se trag concluzii cu privire la structura moleculară a acetanilidelor.

MORIYASU, M., KAWANISHI, K., KATO, A., HASHIMOTO, Y. şi SUGIURA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2581—2585.

E.B.

Studii privind cinetica epoxidării in situ a uleiurilor vegetale. S-a studiat cinetica de ordinul 2 a epoxidării in situ a uleiului de şofran, a uleiului de seminţe de struguri, a uleiului de măsline şi a trioleinei utilizînd răşină cationitică (Amberlite IR-120) drept catalizator. S-a constatat că constanta de viteză a acidului linoleic este aproximativ de trei ori mai mare decît a acidului oleic. Viteza de epoxidare creşte odată cu raportul dintre acidul linoleic şi acidul oleic în ulei. Se discută acţiunea caracteristicilor de nesaturare în ulei, a raportului de perhidrol şi a tipului de catalizator (Amberlite şi acid sulfuric) asupra vitezei formării ciclului de oxiran şi a scindării sale. S-a observat că descompunerea inelului oxiranic are loc mai rapid în cazul uleiurilor bogate în acid linoleic şi cînd se utilizează drept catalizator acidul sulfuric. Randamentul cel mai ridicat de epoxizi poate fi obţinut din uleiurile bogate în acid oleic, utilizînd drept catalizator Amberlite. Utilizarea drept catalizator a acidului sulfuric favorizează reacţia de scindare, dînd naştere unei cantităţi apreciabile de produse secundare.

ZAHER, F. A., El-SHAMI, S. M. şi HASSAN EL-MALLAH, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111, nr. 19, 2 dec. 1985, p. 605—608.

A.W.

Reacţia eterogenă a acidului azotic cu sulfură de metil. S-a studiat reacţia amestecurilor gazoase de CH_3SCH_3 şi HNO_3 făcînd apel la spectroscopia în IR şi la cromatografia în fază gazoasă. S-a constatat că această reacţie se produce eterogen. Produsele care au putut fi detectate sînt NO_2 şi $CH_3S(O)CH_3$; în plus, s-a pus în evidenţă producerea unei molecule de NO_2 pentru fiecare moleculă de CH_3SCH_3 care se consumă. Viteza iniţială de formare a NO_2 este de ordinul unu faţă de CH_3SCH_3 şi de ordinul zero faţă de HNO_3. Este discutat mecanismul şi este determinată o limită superioară pentru constanta de viteză a reacţiei omogene.

SINGLETON, D.L., IRWIN, R.S. şi alţii., Can. J. Chem., 63, nr. 10, oct. 1985, p. 2805—2808.

T.S.

Cinetica oxidării în faza de vapori a 1-(*p*-metilfenil)etanolului cu molibdat feric drept catalizator. S-a studiat oxidarea parţială, în fază de vapori, a 1-(*p*-metilfenil)etanolului la *p*-metilacetofenonă cu molibdat feric drept catalizator, în domeniul de temperaturi 240—300°C, într-un reactor izoterm cu strat fix. O analiză critică a datelor

experimentale obținute sugerează că cinetica de reacție este bine descrisă de modelul redox:

$$-\frac{1}{r_A} = \frac{1}{K_A p_A} + \frac{0{,}5}{K_0 p_0}$$

Se observă că reducerea catalitică și reoxidarea se produc la viteze comparabile.

SUNDARARAMAN, N., BHATT, M. V. și RAVINDRAM, M., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 3, 1985, p. 313—321.

T.S.

Studii Mössbauer asupra unor catalizatori industriali. Împreună cu alte tehnici de caracterizare pentru solide, spectroscopia Mössbauer s-a dovedit de mare ajutor dînd deseori o unică informare pentru înțelegerea mecanismului de reacție și a proceselor de activare și acționare, ceea ce este de importanță fundamentală pentru îmbunătățirea performanței catalizatorilor folosiți în instalații industriale. Restricția aplicării tehnicii la un număr limitat de izotopi a fost mult lărgită prin îmbogățirea și doparea cu izotopi Mössbauer. În articol se discută aplicarea studiilor Mössbauer pentru lămurirea structurii catalizatorilor Fe—Mo—O, introduși în practica industrială pentru oxidarea parțială a metanolului la formaldehidă, a catalizatorilor Fe—Sb—O, cunoscuți pentru activitatea lor la oxidarea alilică a olefinelor și la amoxidarea propenei la acrilonitril, precum și a catalizatorilor Co—Mo/Al_2O_3 dopați cu izotopi, folosiți la hidrodesulfurare,

BURRIESCI, N., PETRERA, M. și GENNARO, A., Chim. Ind. (Milano) 67, nr. 9, sept. 1985, p. 494—499.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Noutăți și tehnici consacrate în domeniul determinării mărimii particulelor. La ACHEMA 85 a fost expusă o gamă variată de instrumente pentru determinarea mărimii particulelor. Tendința care se constată este cea de a accelera și a ușura analizele, ceea ce se realizează prin utilizarea tehnologiei moderne a calculatoarelor. Instrumentele prezentate pot fi utilizate atît în laboratoare, cît și pentru măsurători tehnologice directe. O noutate remarcabilă constă în posibilitatea existentă la unele instrumente de a utiliza valorile determinate în cursul analizei granulometrice, alături de sistemele de control tehnic, direct pentru reglarea procesului tehnologic, de exemplu la măcinare. Aparatele prezentate se referă la: cernerea uscată și umedă, microcernerea, sedimentarea în cîmp gravitațional, sedimentarea în cîmp centrifugal, determinarea aerodinamică a particulelor, determinarea mărimii particulelor prin măsurători de conductivitate, măsurarea directă a mărimii particulelor prin metode optice, dispozitive pentru numărarea particulelor.

RENTSCHLER, W., Chem. Ind., 108, (XXXVII), nr. 12, dec. 1985. p. 853—856.

A.W.

Determinarea fosforului în uleiurile de soia din Brazilia prin metoda saponificării. S-a determinat conținutul de fosfor al uleiului de soia brazilian brut și rafinat, printr-o metodă de saponificare modificată. Metoda constă în saponificarea uleiului cu o soluție 50% de hidroxid de sodiu, la 180°C, acidulare cu acid clorhidric extracția cu hexan a acizilor grași puși în libertate și determinarea spectrofotometrică, ca albastru de molibden, a fosforului în soluția apoasă. Determinarea necesită mai puțin de trei ore și prezintă o bună concordanță cu metoda de încinerare recomandată de American Oil Chemists' Society (Societatea chimiștilor americani de uleiuri. Rezultatele arată că uleiurile de soia braziliene brute conțin mai puține fosfolipide totale, dar în mod proporțional, mai puține fosfatide nehidratabile, decît uleiurile nordamericane, fapt deosebit de evident în regiunea ecuatorială a Braziliei. Conținutul ridicat de fosfatide nehidratabile împiedică determinarea insolubilelor în acetonă în uleiurile brute și utilizarea factorilor de conversie convenționali a fosforului în fosfatide.

HARTMAN, L., LAGO, R. C. A. și ESTEVES, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 11, noiem. 1985, p. 458—460.

A.W.

O nouă metodă cinetică pentru determinarea carbonaților în halogenurile metalelor alcaline de înaltă puritate. Se propune o nouă metodă cinetică pentru determinarea cantităților mici de carbonați (de ordinul 10^{-4}%) în halogenurile alcaline de înaltă puritate. Metoda se bazează pe acțiunea catalitică a carbonaților respectivi în reacția de formare a unui complex a Cr(III) cu crom-azurolul. Au fost puse la punct condițiile optime de lucru pentru efectuarea determinării analitice.

PANTALER, R. P. și PULIAEVA, I. V., J. Analit. Him., 40, nr. 10, oct. 1985, p. 1854—1858.

G.G.

Utilizarea unei reacții microcristaloscopice pentru determinarea Hg(II). S-a cercetat reacția unui număr de 23 de elemente cu clorura de tetrafenilfosfoniu (TFP) în mediu de HCl și de H_2SO_4. S-a stabilit că dintre toți ionii cercetați numai Hg(II) formează cu TFP cristale stabile, cu o formă caracteristică. Condițiile optime pentru determinarea analitică sînt: mediu neutru sau slab acid; raportul Hg(II):TFP = 1:(500—8 000). Determinarea mercurului cu ajutorul TFP nu este deranjată de prezența ionilor metalelor însoțitoare (Fe, Cu, Sn, Pb, Ni, ș.a.)

BABENKO, A. S., KOSTÎRKINA, T. D. și KOSTÎRKIN, O.V., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i him. Tehnol., 28, nr. 10, oct. 1985, p. 39—40.

G.G.

Separarea arsenului (V) și antimoniului (III) din soluții sulfurice. Uneori, în industrie, de exemplu la prelucrarea băilor de electrolit de la rafinarea cuprului, se pune problema separării arsenului (V) și antimoniului (III) din soluții sulfurice circa 2 m. În continuarea unor lucrări anterioare, autorii au cercetat dacă soluții de diazotat de dioctilstaniu în solvenți organici și anumiți schimbători de ioni (obținuți din industria chimică din R.D.G.) sînt adecvați pentru acest scop. Extracția cu solvent a fost efectuată într-o pîlnie de separate temperată. A fost stabilită influența asupra randamentului de extracție a unor parametri ca: tipul acidului, concentrația acidului, alegerea acidului pentru retitrare, raportul de faze. Schimbul ionic (încărcare și eluție) s-a efectuat după procedeul discontinuu și pe coloană. Drept schimbători de ioni s-au folosit Wofatit Y 67 (matrice: copolimer din stiren și divinilbenzen; grupă activă: grupa glutaminică) și FCM 146 (matrice: copolimer din stiren și divinilbenzen; grupă activă: grupa —SH).

SCHADE, W. și HOCHGRAEBER, B. Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 11, noiem. 1985, p. 469—470.

E.B.

Cromatografie preparativă pe coloană, cu trompă de vid: o metodă de separare simplă și rapidă. În articol se descrie o metodă cromatografică cu vid, ieftină și eficientă, ale cărei caracteristici sînt următoarele: necesar instrumental foarte puțin mai mare decît cel al cromatografiei gravimetrice obișnuite, o umplutură tradițională de adsorbant într-o coloană scurtă și cu diametrul mare, eluant cu polaritatea mare și trecerea rapidă, folosirea trompei de vid cu apă. Autorii au elaborat și varianta de metodă utilizabilă pentru aluarea cu polaritate variabilă. Metoda se pretează și pentru purificarea unor cantități mai mari de probe și pentru separări preparative mai dificile. Ea permite micșorarea consumului specific de adsorbant, inclusiv reutilizarea repetată a umpluturii. În raport cu tehnicile cromatografice la presiune mică și cu vid din literatură, metoda prezintă avantajele unui grad de încărcare mai mare (30—50 g probă) și ale unei instrumentații mai simple.

POPPE, L. și NOVÁK, L., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 9, sept. 1985, p. 366—369.

A.W.

Separarea pe clase a unor hidrocarburi superioare prin cromatografie pe strat subțire cu detectare prin ionizare în flacără. Au fost examinate caracteristicile unor hidrocarburi superioare în vederea separării pe clase a hidrocarburilor cu ajutorul diferitelor tipuri de Chromarod (Chromarod S, SH, A, NH_2—SH și CN—SH), folosindu-se

ca tehnică cromatografia pe strat subțire combinată cu detectarea prin ionizare în flacără. În acest scop au fost preparate bare acoperite cu un strat subțire de gel de silice și apoi cu un strat subțire de gel de silice legat de un alchil: 3-aminopropil (adică Chromarod NH_2-SH) sau 3-cianopropil (adică Chromarod CN−SH). Rezoluțiile (R_s) la separarea pe clase cu aceste tipuri de Chromarod au fost comparate cu cele obținute cu gel de silice sinterizat (Chromarod) S sau SH) sau gel de alumină sinterizat (Chromarod A), sub aceeași formă. Se conclude că cu Chromarod NH_2-SH sau CN−SH se poate realiza o bună separare pe clase a hidrocarburilor (saturate, monoaromatice, diaromatice și triaromatice) folosind cromatografia pe strat subțire combinată cu detectarea prin ionizare în flacără.

YAMAMOTO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 9, sept. 1985, p. 2569—2571.

E.B.

Determinarea *n*- și izo-parafinelor în cerurile de hidrocarburi — Rezultate comparative ale analizelor prin cromatografie de gaze, aducție de uree și adsorbție pe site moleculare. Conținutul de *n*- și izo-parafine al parafinelor de petrol rafinate (punct de solidificare 56 °C și 60°C) a fost determinat folosind o coloană din capilare de sticlă, injecția fără fantă „Cool-on-Column" și tehnica compensării pe o coloană. Determinarea *n*- și izo-parafinelor în fracțiunile obținute prin metodele aducției de uree și adsorbției pe site moleculare a avut loc în același mod. Se tratează mai pe larg selectivitatea acestor din urmă două metode.

MICHALCZYK, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 12, dec. 1985, p. 481—486.

A.W.

Analiză prin activare cu neutroni a urmelor reactive de siliciu în ape. S-a determinat siliciul reactiv prezent în ape, făcînd apel la o metodă indirectă ce implică detecția ^{101}Tc după activarea cu neutroni a acidului silicomolibdenic extras cu metilizobutilcetonă. Limita de detecție este de 0,2 ng ml^{-1}. Deviația relativă standard este de 3% pentru concentrații de 10 ng/ml^{-1} și de 30% pentru un nivel de 1 ng/ml^{-1}. Ionii fosfat, arsenat și feric nu interferă direct. Interferența provenită de la reducerea acidului fosfomolibdenic cu acid tanic a fost eliminată utilizînd dicromat. Efectul de sare întîlnit la analiza apelor de mare a fost examinat cu referire particulară la conținutul de silicați al reactivilor care sînt utilizați pentru prepararea apei de mare pe cale de sinteză.

OLTMANN, P. și RYAN, D.E., Can. J. Chem., **63**, nr. 10, oct. 1985, p. 2585—2588.

T.S.

Determinarea prin metoda de absorbție-emisie atomică a zirconiului și hafniului în oțeluri polialiate. S-a cercetat absorbția Zr și Hf pe dioxid de siliciu, modificat cu sulfogrupe, în prezența unui mare număr de elemente de aliere și s-au stabilit condițiile optime de determinare spectrală a Zr și Hf în concentratul de SiO_2. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrală de absorbție-emisie pentru determinarea Zr și Hf în oțeluri aliate, avînd limita inferioară a determinării de $1 \cdot 10^{-7}$%.

LOSKUTOVA, I. M., PIATÎGHINA, L. B., FADEEVA, V. I și SEMENENKO, K. A., J. Analit. Him., **40**, nr. 10, oct. 1985, p. 1833—1838.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Clasificarea unor materiale de wolfram foarte asemănătoare, prin interpretarea multivariantă a unor serii de analize extensive. Au fost elaborate programe BASIC pentru microcalculatoare, care permit regresia multiplă, analiza componentelor principale și recunoașterea clusterelor. Prin prelucrarea unor seturi de date analitice voluminoase privind conținutul de elemente în urme al materialelor cu wolfram, cum sînt pulberile de WO_3 și de W de diferite proveniențe, s-a putut stabili, prin regresie multiplă, de pildă, un conținut de Fe fundamental, unul provenit din impregnare și unul din cuptorul de reducere (oțel crom-nichel). Coeficienții de corelație binari, dar mai ales reprezentarea-obiect și reprezentarea-variabilă în sistemul de coordinate al primelor două componente principale, precum și formarea de clustere cu programul CLUPOT confirmă și lărgesc aceste cunoștințe. Pulberi de W foarte asemănătoare se pot diferenția prin „principal component plots" (= reprezentări de componente principale) și reprezentarea variabilelor arată, de exemplu, proveniența urmelor de Cu din materialele inițiale.

HENRION, G., LUNK, H. J., HENRION, A. și HENRION, R., Z. Chem., **25**, nr. 11, noiem. 1985, p. 393—397.

A.W.

Degradarea cărbunelui în amestecturi de componente nafteno-aromatice și aromatice. Degradarea cărbunelui într-un mediu format din combinații nafteno-aromatice și aromatice, la care are loc un transfer de hidrogen, formează fundamentul procesului de lichefierea cărbunelui prin hidrogenare. Condiția pentru dezagregarea cărbunelui la circa 400°C este un solvent circulant cu o capacitate, permanent reînoită, de transfer de hidrogen. Sînt cunoscute numeroase cercetări efectuate cu diverse metode cu privire la hidrogenarea cărbunelui, în special cu privire la mecanismul transferului de hidrogen, a schimbului de hidrogen între componentele din solvent, a influenței componentelor specifice din amestec și a compoziției solventului. Au fost cercetate particularitățile cineticii procesului. De asemenea au fost lămuriți factorii care cauzează ruperea cu ușurință a punților alifatice și eterice între sistemele aromatice ale cărbunelui, independent de stabilitatea relativă a combinațiilor simple care conțin asemenea structuri de punți. Cu toată desfășurarea unor reacții ionice, rezultatele cercetărilor concordă cu un model cinetic care include o degradare prin ruperea unor legături de valență homolitice, și anume atît prin scindări monomoleculare, care conduc la radicali relativ stabili, cît și prin reacții înlănțuite induse prin molecule.

LAZAROV, L. și ANGELOVA, G., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 11, noiem. 1985, p. 462—466.

E.B.

Aducții cloralchilarilaminelor cu $SnCl_2$, $FeCl_2$ și $AlCl_3$. Reacția dintre derivații anilinei și cloroformului în prezența unor cantități stoichiometrice de $SnCl_2$, $FeCl_2$ și $AlCl_3$ produce aducți ai cloralchilarilaminelor cu $SnCl_2$, $FeCl_2$, $AlCl_3$. Aceste produse reacționează cu carbonatul de amoniu, conducînd la poliamine, care sînt bune inhibitoare de coroziune pentru oțelul 1H18N9T în 40% HCl, la 20°C. Sînt prezentate datele de difracție cu raze X și derivatografice asupra acestor aducți.

STUDNICKI, M., Hung. J. Ind. Chem., **13**, nr. 2, 1985, p. 149—153.

T.S.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Descompunerea soluției solide și natura neomogenității chimice în cristalele de ZnS aliate cu cupru. S-a stabilit că descompunerea soluției solide de cupru în sulfură de zinc, în decursul procesului de răcire, este însoțită de degajarea oxigenului prezent ca impuritate în sfalerit, în cantități de circa 0,1% molare. În cazul unor materiale luminofore pe bază de ZnS, aliate cu $10^{-2}-10^{-3}$% greutate Cu, degajarea oxigenului duce la dezomogenizarea materialului și, în consecință, la degradarea acestuia.

MOROZOVA, N. K., GALSTIAN, V. G., MURATOVA, V. I. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 10, oct. 1985, p. 1639—1644.

G.G.

Oxidarea telururii de crom. Studiul reacției telururii de crom cu oxigenul, la temperaturi ridicate, prezintă interes practic, compușii din sistemul Cr—Te avînd o serie de aplicații în tehnica semiconductorilor. Cercetarea aliajelor Cr—Te cu un conținut de 71; 75 și 76% Te, la temperatura de 870 K, a arătat că acestea se oxidează chiar în prezența oxigenului în urme. Oxidarea telururii de crom constituie un proces complex, care duce la formarea de oxizi cu diferite compoziții chimice, concomitent cu o sublimare parțială a telurului.

ABDINOV, A. S., MAMEDOV, F. I., SALAEV, E. I., ș.a., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 10, oct. 1985, p. 1677—1679.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Mecanism de descompunere a metanului prin descărcări în plasmă utilizînd captori de radicali şi ioni. La descompunerea metanului sub o presiune de 1 torr, prin descărcări în plasmă cu frecvenţă radio, s-au obţinut ca produse principale, etan, etilenă şi acetilenă. În scopul de a determina importanţa relativă a proceselor radicalice şi ionice în formarea acestor produse principale, s-au utilizat iodul şi, respectiv amoniacul, drept captori de radicali şi ioni. S-a constatat că produsele majoritare se formează, în principal, prin procese radicalice, astfel încît contribuţia proceselor ionice se situează la limita erorilor experimentale. S-a discutat mecanismul de formare al etanului, etilenei şi acetilenei şi a compuşilor C_3 şi C_4.

HIROAKA, K., AOYAMA, K şi MORISE, K., Can. J. Chem., 63, nr. 11, noiem. 1985, p. 2899—2905.

T.S.

Fluorurarea catalitică a 1,2-diclortetrafluoretanului (FC-114) şi a 1-1-diclortetrafluoretanului (FC-114a) cu HF. În cadrul studiului cu privire la fluorurarea catalitică a 1,1-diclortetrafluoretanului şi 1,2-diclortetrafluoretanului, în amestec, în fază gazoasă, cu HF pe Cr_2O_3, s-a constatat că temperatura, timpul de contact şi raportul dintre reactanţi sînt cei mai importanţi parametrii care afectează formarea clorpentafluoretanului. Deoarece cei doi izomeri $C_2Cl_2F_4$ au o reactivitate diferită şi diversele procese industriale includ amestecuri ale izomerilor în diferite raporturi, s-a efectuat fluorurarea fiecărui izomer în parte pentru evaluarea influenţelor condiţiilor experimentale asupra conversiei diclortetrafluoretanului şi randamentului în clorpentafluoretan (FC-115). Testele au fost efectuate într-o manieră statistică. Interpretarea matematică a datelor experimentale a condus la relaţii pentru prezicerea conversiilor de reactanţi, randamentelor în C_2ClF_5, concentraţiilor în produsele de reacţie $C_2Cl_3F_3$ (FC-113, FC-113a), C_2ClF_5 şi C_2F_6 (CF-116). Din fluorurarea fiecăruia din cei doi izomeri $C_2Cl_2F_4$ rezultă că: toţi trei parametrii investigaţi (temperatura, timpul de contact şi raportul dintre reactanţi) afectează atît conversia reactanţiilor cît şi randamentele; cel mai important parametru este temperatura; deoarece izomerul asimetric FCl_2C-CF_3 este mai reactiv decît izomerul simetric $F_2ClC-CClF_2$, el este mai adecvat pentru sinteza C_2ClF_5, conversii şi randamente mari obţinîndu-se la 350°C; dacă se foloseşte izomerul simetric $F_2ClC-CClF_2$, trebuie să se lucreze la temperaturi peste 400°C, chiar dacă se obţin conversii şi randamente mai mici.

MARANGONI, L., CARMELLO, D. şi PASSERINI, R., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 9, sept. 1985, p. 467—480.

E.B.

Reacţiile ozonului cu acizii 1-fenilazo *m*-substituit)-2-fnaftol-6-sulfonici în soluţii apoase. Reacţiile de decolorare cu ozon ale coloranţilor sînt mult aplicate pentru îndepărtarea coloranţilor organici din apele reziduale provenite de la industrii de coloranţi. Se ştie, însă, prea puţin cu privire la mecanismul ozonizării coloranţilor şi cu privire la reactivităţile ozonului asupra coloranţilor în mediu apos. Autorul a studiat anterior reactivităţile ozonului asupra a şapte acizi 1-(fenilazo *m*-substituit)-2-naftol-6-sulfonici (AFANS), folosind spectre RMN. În prezenta lucrare, el a examinat opt AFANS similar cu opt acizi 1-(fenilazo *m*-substituit)-2-naftol-3,6-disulfonici (AFANDS). S-a constatat că atît aciditățile la AFANS cît şi vitezele de decolorare cu ozon ale acizilor cresc în comparaţie cu cele la AFANDS corespunzători. Relaţiile dintre vitezele de decolorare şi bazicităţile coloranţilor, însă, indică aproape aceleaşi caracteristici între datele celor două serii de coloranţi. Reacţiile de decolorare cu ozon par să decurgă aproape după acelaşi mecanism la ambele serii de coloranţi. A fost cercetat şi efectul echilibrelor tautomere ceto-enolice ale coloranţilor asupra vitezelor de decolorare ale acestora de către ozon, constatîndu-se că vitezele de decolorare ar putea creşte atunci cînd viteze de reducere a raporturilor cetonă-enol cresc. Se pare că produsul organic principal rezultat în final în reacţiile de oxidare cu ozon este acidul oxalic. Prezenţa ionului azotat în amestecurile de reacţii arată că o parte din grupa azo din coloranţi este oxidată la azotat.

ONARI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 9, sept. 1985, p. 2526—2530.

E.B.

Electroreducerea tiofenelor halogenate. Electroreducerea polihalotiofenelor conduce la reducerea atomilor halogenaţi în poziţie α. Operînd la potenţiale controlate, se poate utiliza reducerea electrochimică preparativă pentru sinteza 2,3,4-trihalo-3,4-dihalo- şi 3-halotiofenelor. S-au stabilit condiţiile experimentale care permit realizarea unei reduceri selective şi cu randament bun în produse valoroase. Electroreducerea tetrabromotiofenei poate să conducă de asemenea la formarea unui compus polibromditienilmercur.

GEDYE, R. N., SADANA, Y. N. şi LEGER, R., Can. J. Chem., 63, nr. 10. oct. 1985, p. 2669—2572.

T.S.

Alchil α-sulfooctoaţii de sodiu ca substanţe superficial active. S-au examinat o serie de alchil α-sulfo-*n*-octoaţii de sodiu preparaţi din acid α-sulfo-*n*-octoic şi alcooli cu 2—12 atomi de carbon pentru proprietăţile lor ca substanţe superficial active. Esterii cu grupările hidrofile în centrul moleculei, cum sînt hexil-sodiu, heptil- şi octil-α-sulfo-*n*-octoatul, sînt agenţi de udare foarte eficienţi şi au proprietăţi bune de spumare. Prezenţa grupării α-sulfo inhibă hidroliza legăturii esterice, aparent prin împiedicări sterice. Esterii sînt uşor solubili în apă, substanţe organice şi uleiuri minerale.

EL-SUKKARY, N. M. A., EL-DIB, F. şi EL-SAWY, A. A., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 2, p. 209—213.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Schimbul termic prin convecţie în lichide şi gaze în condiţiile variaţiei proprietăţilor fizice ale acestora. Variaţia valorilor transferului termic prin convecţie în funcţie de modificarea proprietăţilor fizice ale lichidelor şi gazelor, în limitele unor temperaturi date, determină modul de calcul al recuperatoarelor de căldură şi precizia calculului. Complexul proprietăţilor fizice care intră în ecuaţia transferului termic prin convecţie în funcţie de temperatură poate fi împărţit în doi factori, care depind liniar de temperatură. Produsul dintre aceşti factori dă ecuaţia generală pentru tipul studiat de transfer termic. Pe baza ecuaţiei menţionate, a putut fi fundamentată teoretic variaţia liniară a coeficienţilor de transfer termic în funcţie de temperatură, într-un interval relativ larg de temperaturi, precum şi trecerea la o variaţie pe baza unei curbe în cazul depăşirii intervalului de liniaritate.

GORLOVSKI, I. A., J. Prikl. Him., 58, nr. 10, oct. 1985, p. 2237—2243.

G.G.

Sublimarea în fabricarea industrială de substanţe pure. Se analizează diferite procedee de sublimare aplicate pe plan mondial, inclusiv unele operaţii auxiliare legate de proces. Se dau descrierea şi schema aparaturii originale, elaborate în cadrul Institutului pentru Procese Chimice din R. S. Cehoslovacia. Aparatura, compusă dintr-o serie de reactoare de sublimare verticale, a fost verificată la scară pilot pentru sublimarea unor produse petrochimice (naftalina, acid benzoic, antrachinona, ş.a.)

VITOVEC, J., SMOLIK, L. şi KUGLER, J., Chem. Prům., 35,(60,) nr. 8, aug. 1985, p. 441—444.

G.G.

Procedeul de amestecare statică şi utilizările lui. Seria de articole tratează acţiunea de modificare a fluxului şi de intensificare a procesului exercitată de dispozitivele de amestecare statică.

Modificarea fluxului prin elemente de răsucire. Autorii analizează dispozitivele de amestecare statică şi avantajele, respectiv dezavantajele, diferitelor tipuri. Selecţionarea tipului corespunzător mai necesită la ora actuală experienţe. Tot prin măsurători urmează a se elucida rolul de modificare a vitezei a diferitelor elemente, pierderile de presiune şi traseul de amortizare, pe care se stinge efectul de modificare a fluxului al elementului de amestecare statică.

BUCSKY, GY., NÉMETH, J. şi PÁZÁNY, J. p. 405

Operaţii efectuate cu sisteme lichid—lichid şi lichid—solid Se dă o trecere în revistă a criteriilor şi posibilităţilor de utilizare a amestecătoarelor statice în operaţiile de omogenizare, dispersare şi contactare de faze, în sistemele de faze semnalate în titlu. Se prezintă experienţa dobîndită în utilizarea unor asemenea dispozitive în cîteva cazuri concrete de sisteme materiale şi de operaţii.

SIMON, Á., GYENIS, J., BUCSKY, GY., NÉMETH, J. şi PÁZMÁNY, J., p. 414

Intensificarea transferului termic prin perete. Se prezintă caracteristicile transferului termic prin perete cu amănuntele necesare formulării problemelor de intensificare. În vederea evaluării economicităţii intensificării este necesar calculul prealabil al efectului modificării. În acest scop, orientîndu-se după necesităţile din industrie, se utilizează o metodă, care nu presupune cunoaşterea caracteristicilor mediului participant la schimbul termic, dar cu transferul termic neintensificat. Rezultatele calculelor sînt prezentate prin confruntare cu valorile măsurabile în practică.

BUCSKY, GY., SELYEM, GY., PÁZMÁNY, J. şi FLÓRIÁN, GY., p. 421

Amestecarea materialelor solide în pulbere şi granulare Se relatează despre studiile făcute în legătură cu subiectul din titlu şi despre utilizările procedeului. Se face o comparaţie între amestecătoarele statice şi alte aparate de amestecare mecanică sub aspectul modului de funcţionare şi al necesarului energetic. Sînt prezentate procedee continue şi periodice elaborate şi modelele care permit descrierea procedeelor. În cursul studiilor de amestecare efectuate pe instalaţii experimentale, s-a determinat numărul de elemente de amestecare necesare şi suficiente pentru diferite materiale, respectiv în cazul instalaţiilor cu funcţionare periodică, numărul de inversare. Se prezintă cîteva utilizări industriale şi posibilităţi de extindere a acestora.

ARVA, P., BUCSKY, GY., GYENIS, J., NÉMETH, J. şi PÁZMÁNY, J., p. 426.

Intensificarea contactului de faze gaz-lichid. Se relatează despre utilizările amestecătoarelor statice în scopul menţionat în titlu. În acest context se tratează mecanismul de acţiune a elementelor de amestecare, căderea de presiune care determină necesarul energetic, relaţiile privind viteza transferului de masă ce are loc la limita gaz-lichid şi domeniile de utilizare a procedeului. Se acordă o atenţie deosebită posibilităţii de utilizare a acestui procedeu la epurarea apelor reziduale şi se prezintă un aerator cu amestecare statică elaborat la Institutul autorilor.

GYENIS, J., SIMON, Á., BUCSKY, GY., şi FLÓRIÁN, GY., p. 433

Soluţii în curs de elaborare şi posibilităţile dezvoltării viitoare. Autorii rezumă obiectivele stabilite la începerea lucrărilor lor de cercetare şi prezintă realizările practice ale acestora. În colaborare cu alte unităţi, au fost rezolvate numeroase probleme practice, care sînt ilustrate prin cîteva exemple; se fac referiri la soluţiile expuse în celelalte articole ale seriei şi la barierele dezvoltării. În afară de continuarea lucrărilor care au avut drept rezultat elaborarea a numeroase soluţii noi, cercetările vor fi extinse şi asupra unor combinaţii cu alte procedee intensive.

NÉMETH, J., BUCSKY, GY., GYENIS, J., BLICKLE, T. şi BARÁTOSSY, J., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 10, oct. 1985, p. 439 (p. 405—439)

A.W.

Deflocularea cu ajutorul vibraţiilor a suspensiilor concentrate. Se descrie principiul procesului de deflocularе cu ajutorul vibraţiilor a suspensiilor concentrate, cu caracteristici coloidale şi se prezintă aspectele teoretice şi practice ale reodinamicii în cazul aplicării vibraţiilor. Se dau schemele unor aparate simple de laborator, cu care se pot determina cantitativ variaţiile de vîscozitate ale fluidelor investigate. Se propun o serie de ecuaţii care descriu comportarea reologică a fluidelor cu suspensii şi care permit determinarea valorilor coeficientului de deflocular. Sînt arătate aplicaţiile practice ale procedeului.

WEIN, D., SOBOLIK, V. şi MITSCHKA, P., Chem. Prům, 35,(60), nr. 8, aug. 1985, p. 505—511.

G.G.

Determinarea gradului de eficienţă în procesul de captare a prafurilor în cicloane. Experienţa industrială a demonstrat că eficienţa procesului de captare a prafurilor în cicloane este de obicei mai mică decît cea proiectată, fapt care poate fi explicat prin lipsa unei precizii suficiente a metodelor de calcul. Pe baza datelor experimentale industriale şi a analizei teoretice a procesului a fost elaborat un nou mod de calcul, bazat pe caracteristicile aerodinamice ale curentului de gaze din ciclon. Ecuaţiile obţinute se pot utiliza în proiectarea cicloanelor, asigurînd atingerea unei eficienţe ridicate în captarea prafurilor.

KOCERGHINA, N. N., şi KUZNEŢOV, M. D., J. Pricl. Him., 58, nr. 10. oct. 1985, p. 2223—2227.

G.G.

Distribuţia duratelor de staţionare într-un reactor tip lichid—lichid tubular cu talere şi cane. A fost măsurată distribuţia duratelor de staţionare pentru un sistem de reacţie cu două faze şi anume: izo-amil-acetat ca fază dispersată şi soluţie NaOH 0,1 mol/l ca fază continuă, într-un reactor tubular cu talere-sicane. S-au calculat durata medie de staţionare, numerele echivalente de reactoare în serie şi coeficienţii de dispersie axială prin metode uzuale. Pentru comparaţie s-au efectuat experienţe pe un sistem monofazic. S-au stabilit efectele variaţiei numărului lui Reynolds şi ale raportului dintre faza dispersată şi alimentarea totală asupra coeficientului de dispersie axială şi, de asemenea, dependenţa numărului echivalent al reactoarelor în serie faţă de numărul lui Reynolds şi de raportul dintre faza dispersată şi alimentarea totală.

ARANYI, A., BAKOS, M., KREIDL, J. şi STEFKO, B., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 1, 1985, p. 39—46.

T.S.

Cu privire la analiza repartiţiei cristalelor după mărime la procesele continue de cristalizare. I. Cristalizoare ideale. Pentru raţionalizarea unor procese de cristalizare este necesară o analiză sistematică a acestora. Pentru aceasta sînt adecvate concepţii modelare care ţin seamă mai ales de comportarea cinetică şi în colectiv a cristalelor. Ele sînt prezentate în articol pentru procese de cristalizare care se desfăşoară în mod „ideal". Sînt date relaţiile pentru descrierea matematică a celor mai des întîlnite modele fundamentale şi ideale pentru calcularea unor cristalizoare: cristalizor cu suspensie amestecată ideal şi scoatere ideală a produsului; cristalizor cu suspensie amestecată ideal, scoatere clasată ideal al produsului şi separare clasată ideal a granulelor fine; cristalizor cu suspensie amestecată ideal, scoatere ideală a produsului cu clasare în trepte şi separare clasată ideal a granulelor fine. Relaţiile sînt date atît în formă generală, cît şi în formă specială. Cu ajutorul lor se pot calcula atît granulometria cristalelor produsului, cît şi volumul cristalizorului. Ele pot fi aplicate şi pentru determinarea vitezei de formare a germenilor şi a vitezei de creştere a cristalelor din granulometria stabilită experimental.

BAUMANN, K. — H., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 11, noiem. 1985, p. 453—456.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Regenerarea electrochimică a pulberilor de zinc. A fost testată, la scară de laborator şi pilot o metodă electrochimică pentru regenerarea noroiurilor de zinc rezultate în timpul producerii ditionitului de sodiu. Noroiurile de zinc au fost dizolvate şi electrolizate, iar pulberea obţinută a fost utilizată pentru reducerea dioxidului de sulf. S-au determinat valorile optime ale parametrilor de operare. Pulberea de zinc regenerată poate fi utilizată cu aceeaşi efectivitate ca şi pulberea de zinc comercială, obţinută în topitorii.

ORSZACH, H şi VASS, B., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 3, 1985, p. 287—299

T.S.

Clorurarea iridiului în topituri de cloruri a metalelor alcaline. Iridiul şi-a găsit o serie de noi utilizări în industria modernă, devenind actuală problema valorificării acestui metal nobil din minereuri sau deşeuri industriale. O direcţie modernă pe această linie o constituie procedeele bazate pe clorurare, care, în funcţie de temperatura de lucru, duc la obţinerea clorurilor IrCl, $IrCl_2$ şi $IrCl_3$. Cercetarea procedeului de clorurare a Ir în topituri pe bază de NaCl şi KCl a arătat că domeniul optim de lucru se situează între 850 şi 950°C, cînd se obţin randamente de clorurare de 60—65%.

DUBININ, B. V., DESEATNIK, V. N., IURKOV, V. P., ş.a., J. Pricl. Him., 58, nr. 10, oct. 1985, p. 2177—2180.

G.G.

Intensificarea producţiei acidului fosforic de extracţie. S-a experimentat la scară industrială procedeul de obţinere a acidului fosforic de extracţie cu adăugarea în şarjă de substanţe superficial active, în vederea ameliorării fazei de separare a fosfogipsului şi a creşterii randamentului de extracţie a P_2O_5. Experimentările s-au efectuat într-o instalaţie care funcţiona pe baza procedeului cu dihidrat. Substanţele superficial active s-au introdus în cantităţi de 0,2—0,3% în raport cu materia primă (fosforit). S-a obţinut fosfogips cu un conţinut redus de impurităţi, iar randamentul de extracţie a P_2O_5 a crescut cu 1—3%.

GRÎNCEAROV, I., BOJINOVA, D., PELOVSKI, J., ş.a. Him. Ind. Sofia, 57, nr. 5, mai 1985, p. 207—208.

G.G.

Aglomerarea azotatului de amoniu. În ultimul timp se acordă o deosebită importanţă obţinerii unor îngrăşăminte chimice minerale care să nu se aglomereze prin stocare şi în decursul transportului. S-a cercetat influenţa unor adaosuri de polifosfaţi de amoniu, în cantităţi corespunzătoare la 0,1; 0,5; 1; 2 şi 5% P_2O_5 asupra prevenirii fenomenului de aglomerare a azotatului de amoniu, stabilindu-se că efectul optim se obţine în cazul unor adaosuri de 2% P_2O_5.

BREZGHIN, B. N., KLUS, I. P., DROZDOVSKI, V. B. şi OLŞANSKAIA, L. I., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him.i Him. Tehnol., 28, nr. 10, oct. 1985, p. 84—87.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Folosirea dioxidului de carbon în sinteze organice industriale. Deşi dioxidul de carbon este prezent pe pămînt în cantităţi enorme sub formă de CO_2 atmosferic şi hidrosferic, există numai puţine procese industriale în care el este introdus pentru sinteze organice. Articolul reprezintă o privire de ansamblu referitor la folosirea dioxidului de carbon în prezent şi la alte sinteze posibile în industrie. Astfel, în prima parte, se discută sinteze ale ureei şi derivaţilor ei, procedeul Kolbe-Schmitt pentru sinteza acidului salicilic şi derivaţilor lui, sinteze ale unor carbonaţi organici ciclici, utilizarea dioxidului de carbon ca adaos la gaze de cracare pentru fabricarea metanolului. Ca sinteze posibile pe bază de CO_2 cu compuşi ciclici sau polifuncţionali sînt prezentate sinteze ale unor polimeri, cum sînt policarbonaţii, poliuretanii, poliureele, ale unor hidrocarburi, ca de exemplu metanul, hidrocarburi obţinute prin procedeul Fischer-Tropsch, sinteze ale unor compuşi cu oxigen care conţin un atom de oxigen din CO_2 sau chiar amîndoi atomi, cum sînt acidul formic şi derivaţi ai acestuia, esteri ai acizilor carboxilici liniari, acizi carboxilici superiori. Articolul are 108 referinţe bibiografice.

BEHR, A., Chem. Ing. Tech., 57, nr. 11, noiem. 1985, p. 893—903.

E.B.

Proces continuu pentru obţinerea sărurilor acidului aspartic. Autorii examinează diferite procese de obţinere a aspartatului de magneziu şi de potasiu din acid aspartic. Experienţele au fost efectuate într-un reactor discontinuu, în scopul determinării vitezei de reacţie în fază eterogenă lichid—solid. Pe baza datelor determinate s-au propus parametrii optimi ai procesului pentru reactoare în serie, recomandate pentru producerea continuă a sărurilor acidului aspartic.

BUZAS, I., UJHIDY, A şi TOTH, J., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 2, 1985 p. 247—253.

T.S.

Cu privire la separarea adsorbtivă a etilenei şi propenei din amestecuri de hidrocarburi inferioare cu ajutorul zeoliţilor 4A. Gazele reziduale provenite de la procese industriale de cracare conţin de obicei 15—20% olefine, care se pierd pentru o prelucrare ulterioară pe cale chimică dacă aceste gaze sînt folosite numai drept gaze combustibile. Asemenea fracţiuni de gaze conţin, pe lîngă etilenă şi propenă, cantităţi mai mari de metan, etan, precum şi hidrogen, azot şi propan. Datorită acestei compoziţii, obţinerea rectificativă a olefinelor este posibilă numai cu cheltuială mare. Autorii au realizat separări mai eficiente prin adsorbţie, folosind drept adsorbanţi pentru separarea olefinelor inferioare (etilenă, propenă) de parafine inferioare (metan, etan, propan) zeoliţi, cele mai bune efecte de separare obţinîndu-se cu zeoliţii 4A (Na—A). A fost cercetată comportarea la adsorbţie a zeoliţilor $K_{0,08}Na_{0,92}$—A, $Ba_{0,2}Na_{0,8}$—A, $Mg_{0,2}Na_{0,8}$—A şi Na—A faţă de amestecuri de testare etan-etilenă, propan-propenă şi metan-etan-etilenă-propenă. Efectele de separare obţinute, capacităţile dinamice, puritătile desorbantului şi randamentele în olefine au confirmat concepţiile teoretice cu privire la transportul olefinelor în zeoliţi 4A. Cu primii trei zeoliţi s-au obţinut efecte de separare mai bune decît cu zeolitul Na—A. Prin acesta, etanul difuzează relativ uşor, dar nu este deplasat atît de repede de către olefine. (Încărcare reziduală 10 mg/g.)

MÜLLER, U. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 11, noiem. 1985, p. 473—476.

E.B.

Comprimate cu eliberare controlată. Comprimate cu salicilat de sodiu au fost acoperite prin tehnica suspensiei în aer şi s-a determinat permeabilitatea straturilor de etilceluloză conţinînd Tween 20, 21, 81, 85 Span 20 şi o substanţă solidă (clorură de sodiu, zaharoză, clorură, bromură, iodură şi perclorat de tetrabutilamoniu) ca aditivi. Se constată că stratul de acoperire conţinînd Tween 20 eliberează salicilatul de sodiu mai încet decît alte straturi de acoperire plastifiate. În general, permeabilitatea creşte pe măsura creşterii valorilor HLB, ale agentului de suprafaţă. Excepţie face Tween 21 cînd straturile conţin o substanţă solidă. Procesul de eliberare a medicamentului este în acord cu ecuaţia conţinînd radical de ordinul trei şi o ecuaţie de ordinul unu. La adăugarea substanţei solide ca singur aditiv, cinetica este de ordinul zero cu concentraţii scăzute de o serie de substanţe solide. Viteza de eliberare depinde de solubilitatea în apă a substanţei solide. Eliberarea medicamentelor din granulele acoperite ar trebui explicată prin formarea unui gradient de concentraţie înăuntrul granulei, corespunzător unei stări cvasiconstante. Viteza de dizolvare a salicilatului de sodiu dintr-o serie de comprimate este afectată de stocare.

De exemplu, permeabilitatea straturilor de etilceluloză conţinînd Tween 20 sau Tween 20 şi zaharoză sau Span 20 şi clorură de sodiu este crescută după o anumită perioadă de stocare. Salicilatul de sodiu nu dizolvă straturile de acoperire în timpul stocării. Astfel, probele după 30 min şi 1 h de tratament conţin mai puţin sau mai mult aceeaşi cantitate de salicilat de sodiu corespunzătoare probelor înainte de stocare.

LINDHOLM, T., JUSLIN, M. şi KEKÄLÄINEN, S., Pharm. Ind., 47, nr. 10, oct. 1985, p. 1093—1097.

M.M.

Validarea proceselor de sterilizare cu abur cu ajutorul sistemelor de indicator biologic. Utilizarea indicatorilor biologici pentru validarea proceselor de sterilizare, posibilităţile şi limitele acesteia sînt discutate din punct de vedere practic şi biometric. Rezistenţa sistemului de indicator biologic care depinde, în principal, de numărul şi speciile de microorganisme utilizate, trebuie să corespundă condiţiilor de temperatură şi timp ale proceselor de sterilizare analizate. Sistemele de indicator biologic proiectate optim ar trebui să prevadă o determinare cantitativă a organismelor supravieţuitoare. Pentru controlul procedeelor standard la 121°C s-au întrebuinţat bioindicatori cu spori de *Bacillus stearotermophillus*, iar pentru controlul procedeelor de echivalare şi adaos sînt potrivite microorganismele cu o rezistenţă mică la căldură, în special spori de *Bacillus subtilis*. Dacă este posibilă o înregistrare cantitativă a germenilor care au supravieţuit în fiecare bioindicator, ar trebui să supravieţuiască circa 100 microorganisme. În acest caz, eficacitatea biologică a procedeului poate fi determinată cu precizie. Plecînd de la aceste premise, determinarea biologică a valorii de sterilizare este echivalentă cu măsurătorile fizice sau superioară acestora în anumite domenii de aplicaţie. Dezvoltarea metodelor descrise este inhibată de către standardizarea implicată şi de către legea sistemelor de indicator.

ZIMMERMANN G. şi BABLOK, W., Pharm. Ind., 47, nr. 11, noiem. 1985, p. 1175—1181.

M. M

Condiţionarea şi studiul stabilităţii anumitor amestecuri conţinînd metotrimeprazină solubilizată. Deoarece insolubilitatea metotrimeprazinei constituie o problemă în condiţionare a amestecurilor de uz oral şi solubilizarea acesteia în apă creşte în prezenţa unor agenţi activi de suprafaţă neionici, s-a studiat efectul unor agenţi activi de suprafaţă, de tip eter polioxietilenalchilic: (serii de Emulgin şi Brij), asupra solubilităţii metotrimeprazinei, la valori diferite de *p*H:4,6 şi 7. Prin metodă analitică, s-a constatat că structura moleculară a agentului activ de suprafaţă şi valoarea *p*H-ului afectează cantitatea de metotrimeprazină solubilizată. Studiul comparativ a 14 formule de condiţionare conţinînd diferiţi antioxidanţi, EDTA şi diferiţi edulcoranţi, reliefează că prezenţa agenţilor activi de suprafaţă neionici nu cauzează nici o deplasare a maximului de absorbanţă a metotrimeprazinei chiar la concentraţia cea mai mare a acestora. Între cantitatea de metotrimeprazină solubilizată şi concentraţia în agent activ de suprafaţă utilizată există o relaţie liniară. Sistemele investigate sînt întotdeauna un lichid plus solid. Aceasta indică faptul că solubilizarea în soluţie de eteri polioxietilenalchilici este un proces de solubilizare micelară. Coeficientul de distribuţie pentru metotrimeprazină se calculează ca Cm/Cw, în care Cm este concentraţia medicamentului, în g/g, în faza micelară, şi Cw este concentraţia medicamentului în faza apoasă. Cu cît este mai mare valoarea pentru Km, cu atît este mai mare cantitatea încorporată în micelele agenţilor activi de suprafaţă neionici, presupunînd că medicamentul este repartizat între faza micelară şi faza apoasă. Reprezentarea grafică a logaritmului concentraţiei procentuale, g/v, a metotrimeprazinei în amestec, faţă de timpul (în săptămîni), constă într-o linie dreaptă, ceea ce denotă că degradarea acestui medicament este o reacţie de ordinul unu. Constanta de viteză a acestei reacţii de ordinul unu ar putea fi calculată prin ecuaţia: $K = -2; 303 \times$ panta, iar timpul de înjumătăţire poate fi calculat utilizînd relaţia $t^1/_2 = \frac{0,693}{K}$. Dintre antioxidanţi, se constată că cel mai mare efect de stabilizare a metotrimeprazinei condiţionate într-un amestec, la 35°C, îl au acidul ascorbic, EDTA şi propilenglicolul.

ABOUTALEB, A. E., MESIHA, M. A. şi ABDEL-ZAHER, A., Pharm. Ind., 47, nr. 12, dec. 1985, p. 1295—1298.

M.M.

Prepararea de cărbune medicinal şi de microcapsule conţinînd acid acetilsalicilic pe cărbune medicinal. Se prezintă o metodă de preparare a produselor medicamentoase cu eliberare întîrziată. Cărbunele medicinal utilizat s-a preparat cu ajutorul metodei în strat fluidizat. S-au carbonizat trei tipuri de lemn (mărimea particulei 0,2—2 mm), la 430°C, care s-au activat după aceea cu vapori. Capacitatea de adsorbţie a albastrului de metilen de către cărbune astfel pregătit a fost de 300—360 mg/g. Suprafaţa internă a fost de 1050—1140 mg^2/g. În vederea îndepărtării cenuşei iniţiale şi a altor impurităţi din cărbunele activat, s-a efectuat o spălare cu H_2SO_4, HCl sau HNO_3 1 n. Pentru investigarea desorbţiei acidului acetilsalicilic (AAS) din cărbunele activat, AAS a fost adsorbit în proporţie de 200 mg/cărbune activat. Microcapsulele au fost preparate prin dizolvarea, în 250 ml clorură de metilen, a etilcelulozei în diferite concentraţii cuprinse între 0,4 şi 3,6% (g/v). La fiecare soluţie obţinută, s-a adăugat 17 g probă formată prin adsorbţia acidului acetilsalicilic în cărbunele medicinal; soluţiile obţinute au fost menţinute în stare de suspensie timp de 20 min într-un agitator magnetic. Suspensia a fost lăsată să se scurgă treptat într-un recipient aşezat în alt recipient izotermal, la 25°C, conţinînd o soluţie de gelatină 4%, după care a fost ridicată temperatura pînă la 40°C. După o centrifugare timp de 12 ore la o viteză de 400 rot./min pentru 0,4% şi 0,9% (g/v) de etilceluloză, capsulele au fost scoase, spălate în apă schimbătoare de ioni, uscate în vid timp de 12 ore la 25°C şi stocate într-un refrigerator la 4°C.

ISHIBASHI, K., YAMADA, K., NOTA, Y. şi SIGASHIDE, F., Pharm. Ind., 47, nr. 11, noiem. 1985, p. 1185—1189.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Corelarea proprietăţilor petrolului. Între principalele proprietăţi ale petrolului brut (căldura de combustie, masă moleculară, raportul C/H, căldura latentă de vaporizare, greutatea specifică, punctul mediu de fierbere, indicele de refracţie) există o strînsă dependenţă, astfel încît cunoaşterea a două sau trei dintre aceste proprietăţi permite stabilirea celorlalte. Lucrarea urmăreşte stabilirea unei corelaţii care să permită determinarea proprietăţilor necunoscute, pe baza celor uşor accesibile. Metoda este extinsă pentru a fi aplicată fracţiunilor petroliere de la piroliză şi cracare şi celor de la lichefierea cărbunilor şi din şisturi. Structura corelaţiei este astfel concepută încît o modificare în valoarea unei proprietăţi să poată fi vizualizată ca o abatere.

ADLER, S. B. şi HALL, K. R., Hydroc. Process., 64, nr. 11 noiem. 1985, p. 71—75.

T.S.

Domeniile de fierbere, fundamentate pe cale fizică, pentru pseudocomponente în prelucrarea ţiţeiului. Au fost efectuate cercetări pe un număr foarte mare de fracţiuni de ţiţeiuri de diferite provenienţe, hidrorafinate şi alte produse de la prelucrarea ţiţeiurilor. Fracţiunile au avut un domeniu de fierbere de 2—10 K. S-a constatat o periodicitate a densităţii, cît şi a altor proprietăţi măsurate (indice de refracţie vîscozitate coeficient de conductivitate termică şi conţinut de compuşi aromatici), bazată pe raporturile dintre izomerii alcanici, naftene şi compuşi aromatici din fracţiuni, respectiv o dependenţă periodică a compoziţiei şi proprietăţilor fizice de temperatura normală de fierbere.

Pentru calcularea echilibrelor vapori-lichid cu ajutorul metodei lui Chao şi Seader sînt recomandate pseudocomponente ale căror temperaturi şi domenii de fierbere au fost determinate în prealabil în concordanţă cu proprietăţile fizice.

HESSELBARTH, M., SICHTIG, H. şi WRABETZ, G., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 11, noiem. 1985, p. 466—468.

E.B.

Modelarea hidrocracării cu ajutorul repartiţiilor continue. I. Bazele şi derivarea funcţiei de repartiţie. Hidrocracarea este un proces în trei faze, catalizat eterogen, în care, pe un catalizator bifuncţional, dispus în pat fix, amestecul complex de hidrocarburi este transformat în hidrocarburi cu domeniul de fierbere al carburanţilor. Această transformare are loc la presiuni peste 15 MPa şi temperaturi în domeniul 650—730 K. Hidrogenul necesar transformării se adaugă sub formă de gaz circulant în raport volumic de 1000:1 faţă de produsul petrolier introdus. În aceste condiţii se produc trei tipuri de reacţii fundamentale: hidrogenoliza hidrocarburilor cu eteroatomi; hidrogenarea destructivă a hidrocarburilor condensate; cracarea unor hidrocarburi parafinice şi a unor hidrocarburi naftenice şi aromatice monociclice. La modelarea procedeelor de hidrocracare s-au desprins două căi principale: discretitarea amestecului complex prin alegerea de pseudocomponente şi aplicarea procedeelor de calculare pentru sisteme multicomponente; considerarea amestecului complex drept un sistem de substanţe repartizate uniform şi derivarea unor metode de calculare pe baza funcţiilor de repartiţie rezultate. Pe baza reacţiilor specifice în cazul hidrocracării şi a relaţiilor statistice în compoziţia produselor petroliere şi a produselor de hidrocracare, autorii au derivat o funcţie de repartiţie bidimensională pentru caracterizarea amestecurilor complexe de hidrocarburi. Sînt discutate principiile derivării funcţiei de repartiţie, repartiţia şi funcţia de repartiţie a amestecului petrolier folosit ca materie primă, funcţia de reparţie pentru produse de hidrocracare.

FRATZSCHER, W. şi LAUX, H., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 12, dec. 1985, p. 498—503.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Controlul emisiunii de H_2S cu ajutorul unui proces oxidativ cu ozon. Rezultate preliminare. Controlul şi micşorarea efectelor supărătoare datorită emisiunilor rău mirositoare constituie o problemă greu de rezolvat şi deci puţin studiată în literatură. În principiu, pentru reducerea emisiunilor rău mirositoare se recurge la procese de tip chimic (de exemple oxidare, distrugere pe cale termică), fizic (de exemplu prin absorbţie şi adsorbţie pe materiale adsorbante), biologic (de exemplu oxidare enzimatică). Dintre procesele chimice, interes deosebit prezintă oxidarea cu ozon. Cu referire la oxidarea hidrogenului sulfurat cu ozon, a fost efectuată o cercetare experimentală cu scopul de a verifica limitele de aplicare în practică a procesului de oxidare cu ozon, precum şi a dezvolta un instrument analitic util la raţionalizarea proiectării reactoarelor folositoare în acest scop. Este discutată cinetica reacţiei de oxidare a H_2S cu ozon şi ecuaţia cinetică elaborată pe baza datelor experimentale.

De FAVERI, D. M., FERRANDO, B şi FERRAIOLO, G., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 9 sept. 1985, p. 463—466.

E.B.

Tratamentul electrochimic al compuşilor cu sulf şi al substanţelor organice conţinute în ape reziduale. Sînt prezentate studii asupra tratării apelor reziduale care conţin sulfit de sodiu, tiosulfat de sodiu şi fenol într-o celulă electrochimică cu autocirculare. S-a determinat eficienţa oxidării compuşilor cu sulf şi fenolici şi efectele concentraţiei clorurii de sodiu asupra vitezei de oxidare. Toate cele trei substanţe studiate pot fi oxidate în celula electrochimică de autocirculare. Creşterea concentraţiei sării îmbunătăţeşte eficienţa curentului şi descreşte consumul specific de putere. S-a constatat că, pentru cazurile studiate consumul relative de putere a fost mai mare decît cel pentru ditionitul de sodiu deoarece nu s-a utilizat aeraţia.

KOVACS, B., MESZAROS, P şi ORSZAG, I., Hung. J. Ind. Chem., 13, nr. 1, 1985, p. 11—17.

T.S.

DIVERSE

Interacţiunile între ionii Ca^{2+} şi zaharuri. Interacţiunile din soluţiile apoase între cationi metalici şi zaharide sînt foarte importante pentru chimia şi biochimia zaharurilor. Autorii au studiat, cu ajutorul a două celule electrochimice avînd ca electrod o membrană lichidă selectivă Ca^{2+}, interacţiunea dintre două pentoze izomere, D-(-)-riboza şi D-(-)-arabinoză, cu ioni de calciu în soluţii apoase. Unii izomeri ai D-(-)-ribozei posedă o secvenţă de grupări hidroxil care poate interacţiuna specific cu cationul. Măsurarea entalpiei libere de transfer a ionului Ca^{2+} între apă şi soluţiile de zaharuri permite calcularea unui parametru de interacţiune pereche caracteristic. Aceste interacţiuni specifice pot fi caracterizate de asemenea prin constanta de asociere $\beta_1 = 0{,}93$.

MOREL, J. P. şi LHERMET, C., Can. J. Chem, 63, nr. 10, oct. 1985. p. 2639—2643.

T.S.

Plan de testare în vederea realizării uniformităţii în greutate a produselor farmaceutice, pe baza informaţiilor anterioare. Se prezintă două soluţii posibile în vederea elaborării, de către producători, a unui plan de prelevare a mostrelor pentru realizarea de produse finite omogene din punctul de vedere al greutăţii. Prima soluţie este o metodă Bayesiană, bazată pe teoria deciziilor. Cea de a doua, numită „descriere cu utilizarea cîtorva caracteristici", pare a fi mai acceptabilă din punct de vedere practic. În concluzie se prezintă un plan în două faze legat de calitatea dorită a produsului, utilizîndu-se informaţiile obţinute anterior. Metodele Bayesiene bazate pe teoria deciziei implică o serie de forme de optimizare a costului şi presupun că fiecare decizie cuprinde o pierdere. Prin aceste metode se aleg planuri de testare care reduc la minimum pierderile medii estimate. Pierderea depinde nu numai de hotărîre ci şi de calitatea reală a lotului. În a doua soluţie, se efectuează calcule pornindu-se de la presupunerea că greutăţile comprimatelor sînt distribuite în mod logaritmic normal în lot. Se propune un plan intern variabil de testare bazat pe utilizarea deviaţiei standard relativă, deoarece este mai uşor să se rezolve din punct de vedere matematic. Simularea cu diferite forme de distribuţie demonstrează că cele două tipuri de planuri au caracteristici operaţionale foarte apropiate.

BATHE, R. V., GÖTZ, U., SIEGRIST, R., THEVENIN J. P., WACHTER A. H. şi WALL, M., Pharm. Ind. 47, nr. 8, aug. 1985, p. 890—895.

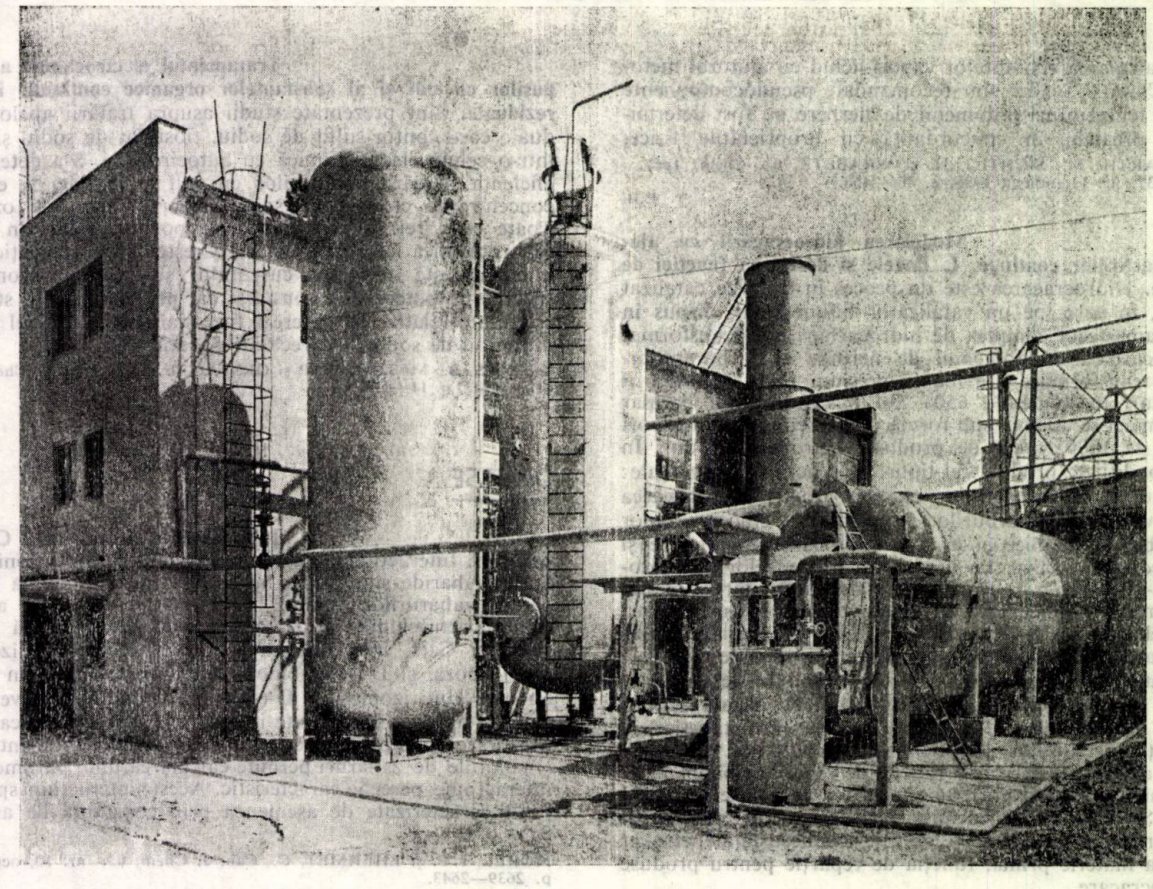
M.M.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304



Proiectăm şi livrăm, de zeci de ani, instalaţii de diverse capacităţi pentru separarea aerului, conform procedeului bazat pe temperaturi joase. După modul de execuţie, instalaţia poate produce oxigen şi/sau azot, în stare gazoasă sau lichidă. Instalaţiile noastre de referinţă funcţionează în 22 ţări, satisfăcînd pe deplin cerinţele clienţilor.

—Seria de tipuri OM

Produse: oxigen şi azot în stare lichidă şi gazoasă

Capacităţi: 63,125, 250 sau 500 m^3/h O_2

—Seria de tipuri NG . . . ET

Produs: azot pur în stare gazoasă şi lichidă

Capacităţi: 500 sau 1000 m^3/h N_2

VEB Maschinenfabrik und Eisengießerei Wurzen 725 Wurzen, Dresdner Str. 38—44
Tel.: 5 30 Telex: 051 18 931/32 mafa dd

chemieanlagen EXPORT IMPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik
DDR - 1055 Berlin Storkower Straße 120
Telefon 43520 Telex 112916 caei dd 112917 caei dd

im VEB Chemieanlagenbau kombinat Leipzig - Grimma

PUBLICOM

romanian chemical fertilizers

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE IŞALNITA — CRAIOVA
judeţul Dolj ROMÂNIA

Telefon: 12306; • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

— Îngrăşăminte chimice:
- cu azot (uree, azotat de amoniu, nitrocalcar, îngrăşăminte lichide cu azot)
- cu fosfor (superfosfat simplu, superfosfat simplu cu bor, superfosfat concentrat)
- complexe (NPK-diverse tipuri, diamoniu fosfat, îngrăşăminte foliare)

— Produse chimice anorganice şi organice
— Gaze comprimate şi lichefiate (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar.)
— Polimeri
— Catalizatori pentru industria chimică şi petrochimică
— Răşini sintetice
— Săruri pentru tratarea suprafeţelor metalice (săruri de degresare, decapare, fosfatare şi pasivare)

EXPORTATORI:

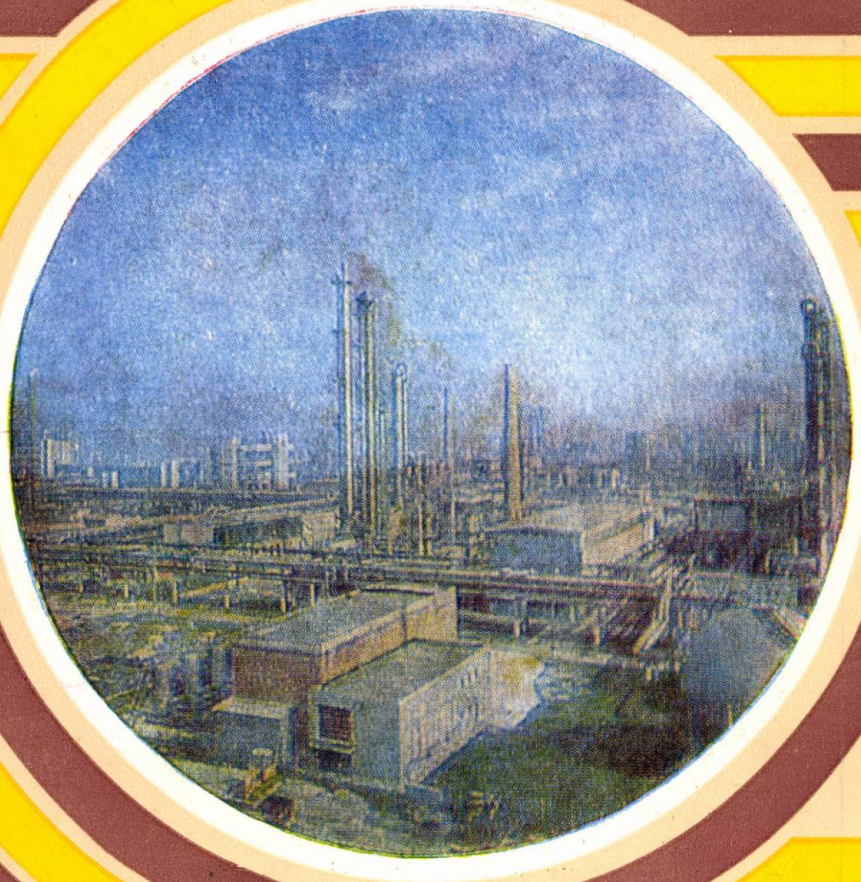
CHIMICA
Intreprindere de comerţ exterior
Bucureşti—ROMÂNIA
202A, Splaiul Independenţei
Telefon: 495060; 495010
Telex: 10073 p. chico-r
Căsuţa poştală: 5915

DANUBIANA
Intreprindere de comerţ exterior
Bucureşti—ROMÂNIA
10, Bulevardul Republicii
Telefon: 156051; 156052
Telex: 11184 Danex
Căsuţa poştală: 1—74

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

— sodă caustică solidă
— sodă caustică soluţie
— acid clorhidric de sinteză
— acid clorhidric organic
— clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

— tetraclorură de carbon
— percloretilenă
— metilcloroform
— clorură de etil
— etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

— octanol
— n. butanol
— izobutanol
— propilenglicol
— diverse amine

PRODUSE MACROMOLECULARE

— Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
• OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
• OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
• OLTVIL^{R} de uz biomedical
• OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic
— Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Intreprindere de comerţ exterior Bucureşti—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuţa poştală: 1—74

E 1446

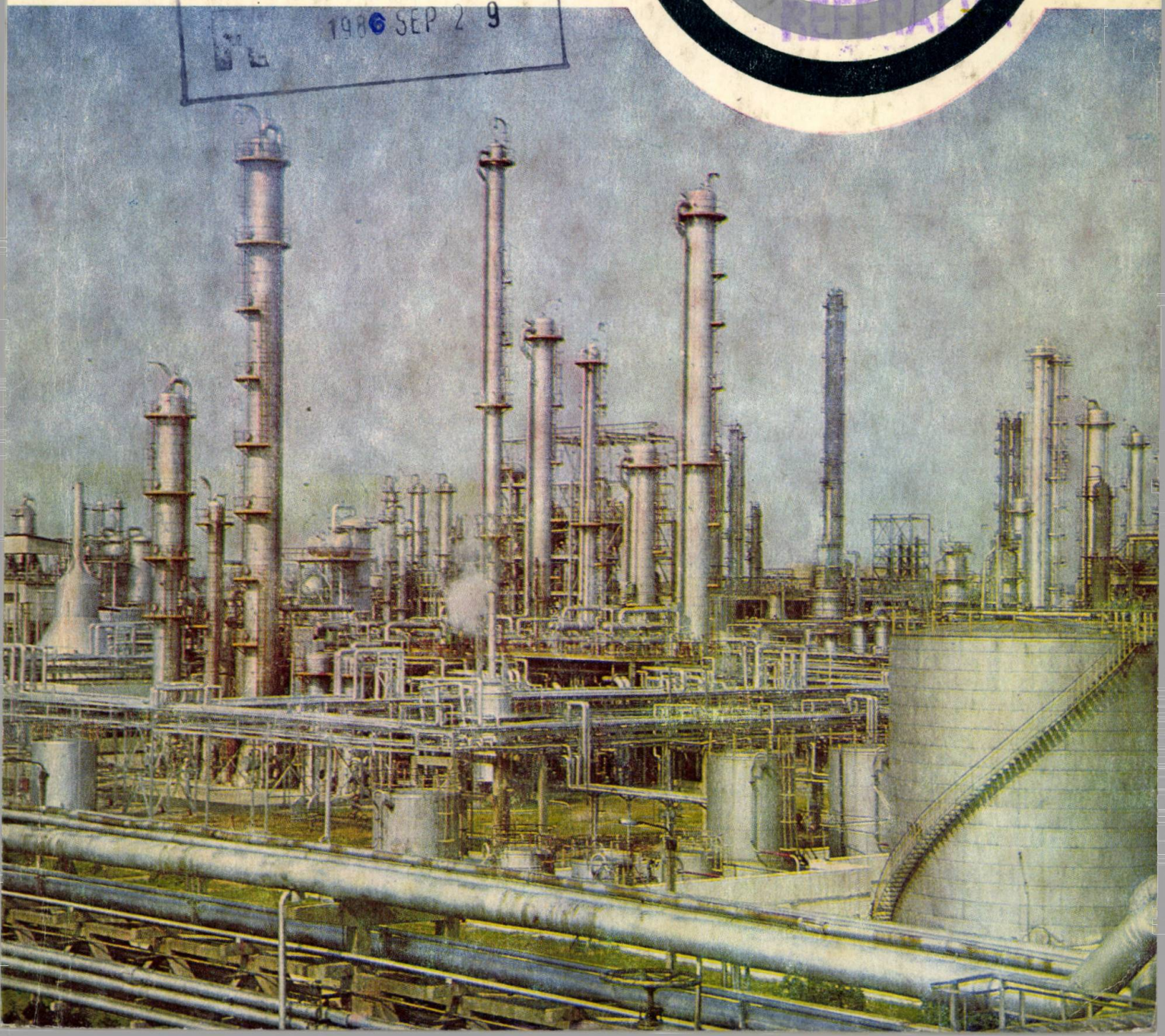
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1986
vol. 37 pag. 361—456
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (5) 361—456 (1986)

5

1986 SEP 29

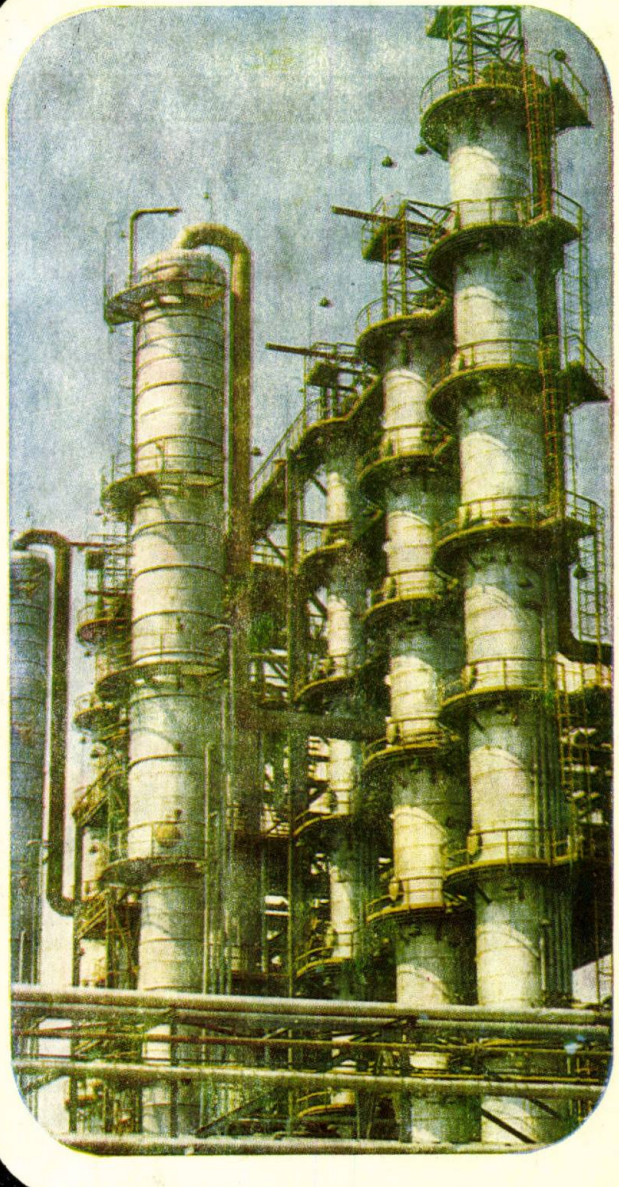


THE PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI

is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry. Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with which we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign companies.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade marks B and CAROM delivers for export:

- Synthetic rubber of the type — CAROM® 60, 1500, 1502, 1507, 1508, 1712
- Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
- Phenol
- Bisphenol
- Acetone
- Polyvinyl chloride — suspension ROSEVIL® Kw 67 D—Kw 70 D
  Kw 67 SD—Kw 70 SD
- Polyvinyl chloride — emulsion — for general purpose Kw 67 — Kw 70
- Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
- General purpose polystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
- Perchlorvinyl
- Sodium hydroxyde-liquid of D and E type
- Sodium hydroxyde-solid
- Liquid chlorine
- Aluminium chloride
- Calcium hypochloride
- Calcium chloride
- Trichloroethylene
- Monochloroacetic acid
- Phytopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Thiuram, Dimethylamine salt of the 2—4 D acid
- Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having various concentrations: Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine
- Other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St.
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

DANUBIANA
Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15.60.51, 15.60.52
Telex: 11184, 11697 Danex
P.O. Box: 1—74
BUCHAREST—ROMANIA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1986
vol. 37, pag. 261 — 356
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (5) 261 — 356 (1986)

5

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

S. ŞERBAN, P. TOMI, G. POP, A. SARĂU şi P. POPOVICI
Studiul activităţii şi selectivităţii catalizatorilor de aminare a metanolului. Caracterizarea catalizatorilor într-un cuplaj microreactor gaz-cromatograf cu flux continuu de amoniac şi puls de metanol 265

A. A. POPA, E. M. CĂLUGĂRU şi I. NEGULESCU
Sinteza şi caracterizarea unor esteri cianacrilici. II. Sinteza cianacetatului de *n*-butil 271

I. GROS, C. FLORIŢA, R. MĂTIEŞ şi T. VILICS
Obţinerea neoacizilor din olefine prin reacţia Koch 274

R. VÎLCU şi Z. CENUŞE
Date de echilibru lichid—vapori, izobare, în sistemul binar propenoxid—*terţ*-butanol 279

M. PARAIRA şi M. CALVET CORNET
Studiul tiocianaţilor metalici complecşi ai hexatiocianoferatului (III) de fier (III), tetratiocianoxovanadatului (IV) de potasiu şi hexatiocianomolibdatului (III) de potasiu ca fază staţionară în cromatografia de gaze 284

L. FILIPESCU, A. ZAHARIA, A. MEGHEA, C. BECHERESCU şi D. BRAŞOVEANU
Proprietăţile structurale şi rezistenţa mecanică a ureei granulate 287

E. PĂTRAŞCU, C. RADOVICI şi E. IONESCU
Caracteristicile fizico-structurale ale hidroxidului de magneziu precipitat 293

C. CALISTRU, S. PETRESCU, I. GRIGORIU, I. BALASANIAN şi N. PAŞCANU
Analiza procesului tehnologic de obţinere a acidului sulfuric în vederea micşorării coeficienţilor de consum de materiale 299

D. GEANĂ
O nouă ecuaţie de stare pentru fluide. I. Aplicaţii la calcule PVT pentru fluide pure 303

A. CUTCUTACHE
Bancă de date pentru proprietăţile fizice ale componenţilor chimici puri şi ale fracţiunilor petroliere 310

O. FLOAREA şî M. MIHAI
Dinamica formării picăturilor în lichide în curgere viscoasă. Verificare experimentală 316

E. HOPÎRTEAN şi F. KORMOS
Electrodul de wolfram pentru măsurători industriale de *p*H 321

C. SÎRBU şi C. MĂRUŢOIU
Detecţia prin diminuarea şi stingerea fluorescenţei a compuşilor separaţi prin cromatografia pe strat subţire. II. Utilizarea luminoforilor organici 324

A. PAVEL
Carburarea componentelor serpentinelor tubulare ale cuptoarelor de piroliză 328

• Biotehnologie 345 • Brevete 315, 323, 327 • Cronică 270 • Documentare 348 • Noutăţi pe meridiane 337 • Recenzii 292, 298, 320, 336

COPERTA: Combinatul Petrochimic Ploieşti-Brazi

CONTENTS

S. ŞERBAN, P. TOMI, G. POP, A. SARĂU, P. POPOVICI
Study of the Activity and Selectivity of the Catalysts for the Amination of Methanol. I. Characterization of the Catalysts in a Microreactor Gas-Chromatograph Clutch with Ammonia Continuous Flow and Methanol Pulse 265

A. A. POPA, E. M. CĂLUGĂRU, I. NEGULESCU
Synthesis and Characterization of Some Cyanoarylic Esters. II. Synthesis of the *n*-Butyl Cyanoacetate 271

I. GROS, C. FLORIŢA, R. MĂTIEŞ, T. VILICS
Manufacturing of Neoacids out of Olefines by Koch Reaction 274

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Isobaric Data on the Vapour-Liquid Balance in the Binary Propeneoxide-Tertbutyl System 279

M. PARAIRA, M. CALVET CORNET
Study of the Complex Metal Thiocyanates of the Iron (III) Hexathiocyanoferrate (III), the Potassium Tetrathiocyanokovanadate (IV) and of the Potassium Hexathiocyanomolybdate (III) as a Stationary Phase in the Gas-Chromatography 284

L. FILIPESCU, A. ZAHARIA, A. MEGHEA, G. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU
Structural Properties and Mechanical Strength of Granulated Urea 287

E. PĂTRAŞCU, C. RADOVICI, E. IONESCU
Filtration and Washing Characteristics of the Precipitated Magnesium Hydroxide 293

C. CALISTRU, S. PETRESCU, I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, N. PAŞCANU
Analysis of the Manufacturing Technology of Sulphuric Acid in Order to Reduce the Material Consumption Coefficients 299

D. GEANĂ
New Equation of State for Fluids. I. Application to PVT Calculi for Pure Fluids 303

A. CUTCUTACHE
Data Bank for the Physical Properties of the Pure Chemical Components and of the Petrol Fractions 310

O. FLOAREA, M. MIHAI
Dynamics of Drops Formation in Liquids with Viscous Flow. Experimental Study 316

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS
Wolfram Electrode for Industrial *p*H Measurements 321

C. SÎRBU, C. MĂRUŢOIU
Detection of Diminution and Quenching of the Fluorescence of the Compounds Separated by Thin Bed Chromatography. II. Application of the Organic Luminophores 324

A. PAVEL
Carburation of the Components of the Tube-Like Coils in Pyrolysis Furnaces 328

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, Romăia
Cover: Petrochemical Plant Ploieşti—Brazi

СОДЕРЖАНИЕ

С. ШЕРБАН, П. ТОМИ, Г. ПОП, А. САРЭУ, П. ПОПОВИЧ
Изучение активности и селективности катализаторов аминирования метанола. I. Характеристика катализаторов в компановке микрореактор-газхроматограф с непрерывным потоком аммиака для реакции и пульсом метанола 265

А. А. ПОПА, Е. М. КЭЛУГЭРУ, И. НЕГУЛЕСКУ
Синтез и характеристика некоторых цианариловых эфиров. II. Синтез цианацетата н-бутила 271

И. ГРОС, К. ФЛОРИЦА, Р. МЭТИЕШЬ, Т. ВИЛИЧ
Получение неокислот из олефинов реакцией Коха 274

Р. ВЫЛКУ, З. ЧЕНУШЕ
Равновесные данные жидкость-пары-изоляция в бинарном системе пропен-окись-третичный бутанол 279

М. ПАРАИРА, М. КАЛЬВЕТ КОРНЕТ
Изучение металлических тиоцианатов, комплексов гексатиоцианоферрата (III) железа (III), тетратиоцианокованадата (IV) калия и гексатиоцианомолибдата (III) калия в качестве стационарной фазы для газовой хроматографии 284

Л. ФИЛИПЕСКУ, А. ЗАХАРИЯ, А. МЕГЯ, К. БЕКЕРЕСКУ, Д. БРАШОВЯНУ
Структурные свойства и механическая прочность гранулированной мочевины 287

Е. ПЭТРАШКУ, К. РАДОВИЧ, Е. ИОНЕСКУ
Характеристики фильтрации и отмывки осажденной гидроокиси магния 293

К. КАЛИСТРУ, С. ПЕТРЕСКУ, И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАНСАНЬЯН, Н. ПАШКАНУ
Анализ технологического процесса получения серной кислоты с целью уменьшения материальных удельных расходов 299

Д. ДЖАНЭ
Новое уравнение состояния для флюидов. I. Применение для расчета PVT для чистых флюидов 303

А. КУТКУТАКЕ
Банк данных для физических свойств чистых химических компонентов и нефтяных фракций 310

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Динамика образования капель в вязкотекущих жидкостях. Экспериментальная проверка 316

Е. ХОПЫРТЯН, Ф. КОРМОС
Вольфрамовый электрод для промышленного измерения *p*H 321

К. СЫРБУ, К. МЭРУЦОЮ
Детекция уменьшением и гашением флуоресценции, соединений разделенных тонкослойной хроматографии. II. Применение органических дюминофоров 324

А. ПАВЕЛ
Науглерожывание компонентов трубчатных серпентин пиролизной печи 328

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
Обложка: нефтехимическтй комбинат Плоешти—Брази,

INHALT

S. ŞERBAN, P. TOMI, G. POP, A. SARĂU, P. POPOVICI
Untersuchung der Aktivität und der Selektivität der Katalysatoren für die Aminierung des Methanols. I. Charakterisierung der Katalysatoren in einer Kupplung von Mikroreaktor — Gaschromatograph mit kontinuierlicher Reaktionsammoniakströmung und Methanolpuls 265

A. A. POPA, E. M. CĂLUGĂRU, I. NEGULESCU
Synthese und Charakterisierung einiger Zyanakrylästher. II. Synthese des *n*-Butylzyanazetats 271

I. GROS, C. FLORIŢA, R. MĂTIEŞ, T. VILICS
Herstellung der Neosäuren aus Olefinen durch Koch'sche Reaktion 274

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Isobare Daten für das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht aus dem binären System Propenoxyd-*tert*. Butanol 279

M. PARAIRA, M. CALVET CORNET
Untersuchung der komplexen Metallthyozyanate des Eisen (III) hexathyozyanoferats (III), des Kaliumtetrathyozyanokovanadats (IV) und des Kaliumhexathyozyanomolibdats (III) als stationäre Phase in der Gaschromatographie 284

L. FILIPESCU, A. ZAHARIA, A. MEGHEA, C. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU
Strukturelle Eigenschaften und mechanische Festigkeit des gekörnten Harnstoffs 287

E. PĂTRAŞCU, C. RADOVICI, E. IONESCU
Filtrierungs- und Waschеigenschaften des gefällten Magnesiumhydroxyds 293

C. CALISTRU, S. PETRESCU, I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, N. PAŞCANU
Analyse des technologischen Herstellungsverfahrens der Schwefelsäure im Sinne der Verkleinerung der Verbrauchskoeffizienten der Werkstoffe 299

D. GEANĂ
Eine neue Zustandsgleichung für die Flüssigkeiten. I. Anwendungen auf die Rechnungen PVT für reine Flüssigkeiten 303

A. CUTCUTACHE
Datenbank der physikalischen Eigenschaften der reinen chemischen Komponenten und der Erdölfraktionen 310

O. FLOAREA, M. MIHAI
Bildungsdynamik der Tropfen in den Flüssigkeiten in viskoser Strömung. Experimentelle Prüfung 316

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS
Die Wolframelektrode für grosstechnische *p*H-Messungen 321

C. SÎRBU, C. MĂRUŢOIU
Detektion durch Verminderung und Löschen der Fluoreszenz der durch Dünnschichtchromatographie getrennten Verbindungen. II. Anwendung der organischen Luminophoren 324

A. PAVEL
Kohlung der Komponenten der rohrförmigen Schlangen aus den Pyrolyseofen 328

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das petrochemische Kombinat Ploieşti—Brazi

SOMMAIRE

S. ŞERBAN, P. TOMI, G. POP, A. SARĂU, P. POPOVICI
Etude de l'activité et de la séléctivité des catalyseurs d'amination du méthanol Caractérisation des catalyseurs dans un couplage microréacteur-gaz-chromatographe à flux continu d'ammoniaque pour réaction et pouls de méthanol 265

A. A. POPA, E. M. CĂLUGĂRU, I. NEGULESCU
Synthèse et caractérisation de quelques esthers cyanacryliques. II. Synthèse du cyanacétate du *n*-butyl 271

I. GROS, C. FLORIŢA, R. MĂTIEŞ, T. VILICS
Obtention des néoacides des oléfines par la réaction Koch 274

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Données d'équilibre liquide-vapeurs, isobares, dans le système binaire propenoxyde *tert*-butanol 279

M. PARAIRA, M. CALVET CORNET
Etude des thiocyanates métalliques complexes du hexathiocyanoferrates (III) de fer (III) du tétrathiocyanokovanadate (IV) de potassium et du hexathiocyanomolibdate (III) de potassium comme phase stationnaire dans la chromatographie de gaz 284

L. FILIPESCU, A. ZAHARIA, A. MEGHEA, C. BECHERESCU, D. BRAŞOVEANU
Propriétés structurales et résistance mécanique de l'urée granulée 287

E. PĂTRAŞCU, C. RADOVICI, E. IONESCU
Caractéristiques physico--structurales de l'hydroxyde de magnesium précipité 293

C. CALISTRU, S. PETRESCU, I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, N. PAŞCANU
Analyse du processus technologique d'obtention de l'acide sulfurique en vue de la diminution des coefficients de consommation de matériaux 299

D. GEANĂ
Une nouvelle équation d'état pour fluides. I. Applications aux calculs PVT pour fluides pures 303

A. CUTCUTACHE
Banque de données pour les propriétés physiques des composants chimiques purs et des fractions pétrolières 310

O. FLOAREA, M. MIHAI
Dynamique de la formation des gouttes dans les liquides en écoulement visqueux. Vérification experimentale 316

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS
Electrode de wolfram pour mesurages industriels de *p*H 321

C. SÎRBU, C. MĂRUŢOIU
Détection des composés séparés par chromatographie à couche mince par diminution et extinction de la fluorescence. II. Utilisation des luminophores organiques 324

A. PAVEL
Carburation des composants des serpentins tubulaires des fours de pyrolyse 328

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat Pétrochimique Ploieşti—Brazi

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

II. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

SEVER ŞERBAN
PAVEL TOMI
GRIGORE POP
ADRIAN SARĂU
PETRE POPOVICI

Studiul activităţii şi selectivităţii catalizatorilor de aminare a metanolului

Caracterizarea catalizatorilor într-un cuplaj microreactor gaz-cromatograf cu flux continuu de amoniac şi puls de metanol

C.Z.: 66.097.3:67.095.832:547.261

S-a elaborat o metodă de studiu a activităţii şi a selectivităţii catalizatorilor pentru aminarea metanolului la mono-, di şi trimetilamină într-o instalaţie experimentală cu microreactor şi puls de metanol, cu eluent şi reactant amoniac în circulaţie continuă, stabilind condiţii, materiale de construcţie a reactorului, regimuri de curgere, parametri de operare, astfel că s-au putut compara rezultatele calitative şi cantitative cu cele obţinute într-o instalaţie experimentală de laborator cu reactor integral.

A new method is given for the study of the activity and selectivity of the catalysts for the amination of methanol to methylamines in a pulsemicroreactor gas-chromatograph system with a pulse of methanol and ammonia as reagent and carrier gas. The work presents the conditions, the building materials of the reactor, the flowing systems, the operating parameters so that the results were compared to those obtained on a continuous flow reactor.

Был разработан метод изучения активности и селективности катализаторов для аминирования метанола на моно- и триметиламин на экспериментальной установке с микрореактором и пульсом метанола, с элюантом и реактантом аммиаком в непрерывном обороте, устанавливая условия, конструкционные материалы для реактора, режимы течения, параметры оперирования, так, что стало возможным сравнивать качественные и количественные результаты с результатами, полученными на лабораторной экспериментальной установке с интегральным реактором.

Din anul 1955 cînd a apărut ideea cuplării unui microreactor pentru cataliză eterogenă, alimentat discontinuu (în regim de pulsuri) în serie cu o coloană cromatografică pentru analiza produşilor de reacţie, tehnica aceasta a căpătat o largă răspîndire [1].

Tehnica microreactorului cu puls cuplat la un gaz-cromatograf (MRP-GC) aduce, în primul rînd, avantajul utilizării unor cantităţi mici de catalizator (de ordinul mg) şi reactivi. Produşii de reacţie sînt trecuţi direct în coloana cromatografică, obţinîndu-se informaţii rapide asupra mersului reacţiei. Cuplarea directă MRP-GC aduce şi unele complicaţii legate de separarea produşilor de reacţie într-un regim de curgere propriu pentru reacţie, de modificarea echilibrului reacţiei, datorită formei şi mărimii pulsului sau a regimului cromatografic în care se poate desfăşura reacţia. Toate acestea fac să apară următoarea întrebare: rezultatele obţinute prin metoda MRP-GC sînt comparabile cu cele obţinute într-un reactor cu alimentare continuă? Lucrările publicate în acest domeniu au arătat că aceste limitări nu îngustează domeniul de aplicabilitate a tehnicii, dar îl obligă pe cercetător să ia toate măsurile ca prin soluţii adecvate să fie evitate. Hattori şi Murakami [2] în studiile lor asupra tehnicii reacţiei în microreactor alimentat în pulsuri periodice de reactanţi au arătat că conversia în reacţiile efectuate în acest regim este întotdeauna mai mare decît în regim continuu, diferenţa micşorîndu-se prin scăderea volumului de catalizator din microreactorul cu puls. Dacă concentraţia medie a reactanţilor în întregul puls este mai mică decît cea în regim continuu, aceasta duce la o conversie mai mare decît în reactorul alimentat continuu. Rezultă că diferenţa dintre cele două tehnici creşte cu cantitatea de molecule adsorbite; dacă cantitatea de catalizator este suficient de mică, diferenţa dintre rezultatele obţinute prin cele două tehnici ajunge la valori neglijabile. Prin asemenea măsuri de micşorare a volumului de catalizator şi de mărire a pulsului de reactant, Blanton şi colaboratorii [3] au determinat constanta de viteză a hidrogenării etilenei pe alumină, obţinînd o concordanţă aproape cantitativă între parametrii de viteză determinaţi cu reactorul cu puls şi datele în condiţii de echilibru. Ianovski şi Berman [4] făcînd o caracterizare a metodei reacţiei în regim cu puls, arată că unul dintre avantaje îl

Ing. SEVER ŞERBAN, ICECHIM — Bucureşti.
Dr. chim. PAVEL TOMI, dr. ing. GRIGORE POP şi ing. ADRIAN SARĂU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti.
Chim. PETRE POPOVICI, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaş.

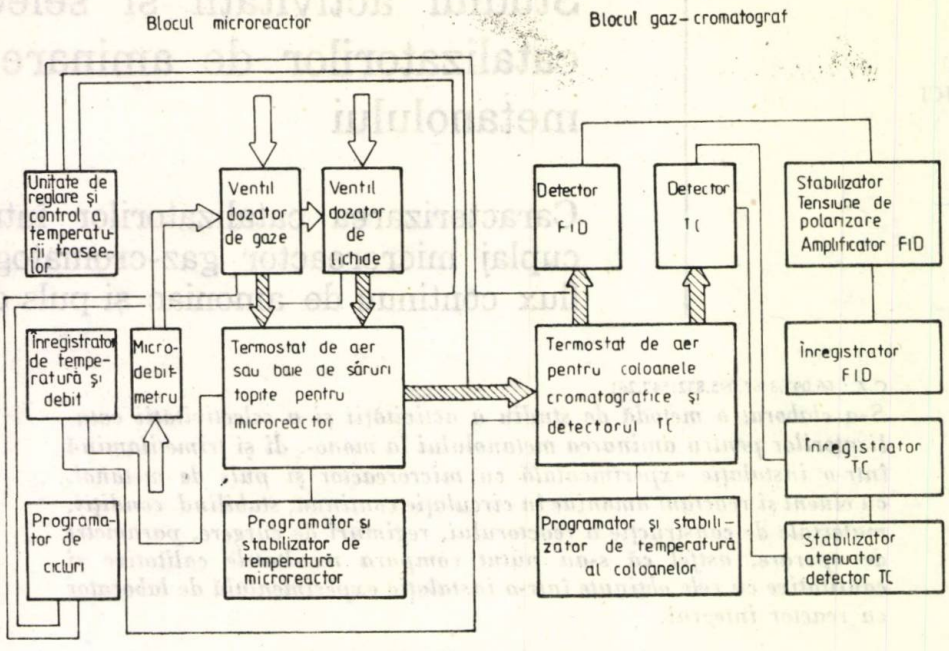


Fig. 1. Schemă-bloc de principiu.

constituie posibilitatea studierii reacției dintre pulsul de reactanți și catalizatorul proaspăt care încă nu a suferit influența sistemului de reactanți, ceea ce pe alte căi nu este posibil. Făcînd o comparație între tehnica reactorului cu puls și cel alimentat continuu, în studiul reacției de dehidrogenare a metanolului, Schwab și Watson [5] ajung la concluzia că tehnica MRP-GC este cel mai adesea utilizată pentru a se studia distribuția produșilor de reacție sau pentru a se compara o serie de catalizatori. Cînd există însă disponibilități limitate de reactant (cum este cazul unor substanțe cu izotopi marcați) această tehnică este de neînlocuit; același lucru poate fi valabil și în cazul lucrului cu produși deosebit de corosivi. Lucrări de determinare a activității catalizatorilor de reformare în microreactor cu pat fix, alimentat în regim cu puls periodic, au fost efectuate de Barbul și colaboratorii [6] în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului și de izomerizare a *n*-pentanului.

Cinetica prin reacții în puls a fost studiată de mulți cercetători, scoțîndu-se în evidență limitările tehnicii pentru reacții de diferite ordine. Keizer și colaboratorii [7] au studiat cinetica oxidehidrogenării butenei-1 pe catalizatori de Bi/Mo. Yanovski și Berman în lucrarea [8] fac o trecere în revistă a metodei cromatografice cu puls pentru studiul reacțiilor catalitice, fiind abordate și unele aspecte ale studiului otrăvirii catalizatorilor. Berezkin și Shiryaeva [9] descriu aplicarea unei tehnici de recirculare a reactanților prin microreactor pentru studiul cineticii reacțiilor chimice prin intermediul gaz-cromatografiei cu reacție. Au fost imaginate tehnici în care catalizatorul din microreactorul alimentat în puls este adus în stare de fluidizare prin vibrare [10], realizînd un regim de lucru necromatografic prin stabilirea unui raport mare între mărimea pulsului de reactant și volumul de catalizator.

Acestea sînt doar cîteva dintre numeroasele aplicații ale tehnicii MRP-GC [11—13] care susțin alegerea acestei metode; în studiul activității și selectivității catalizatorilor de aminare și căreia i s-au adus unele dezvoltări, evidențiate în lucrare.

Partea experimentală

Aparatura folosită

Instalația pe care s-au efectuat determinările de activitate și selectivitate a catalizatorului de silice-alumină pentru sinteza metilaminelor prin reacția metanolului cu amoniacul [14] este un aparat de tip REACROM-102, model 1983, fabricat de IAUC-București. Părțile componente ale instalației de laborator ce cuplează un microreactor la un gaz-cromatograf sînt prezentate în figura 1. Instalația ca principiu este constituită din două părți: blocul microreactor cu anexe și blocul gaz-cromatograf cu anexe. Anexele microreactorului cuprind: programatorul de temperatură, programatorul de cicluri ale dozatoarelor automate de reactanți, înregistratorul de temperatură și debit și unitățile de reglare a temperaturii traseelor încălzite de reactanți și produși de reacție. Blocul gaz-cromatograf cuprinde termostatul de aer, programatorul de temperatură, două sisteme de detecție (TC și FID) și două înregistratoare. În afara acestor componente, instalația mai conține regulatoare de presiune și debite pentru reactanți, gaz purtător și gaze auxiliare. Modul de conectare în fluxul de gaz purtător a diferitelor părți componente ale instalației este prezentat în figura 2. O parte din gazul purtător (argon) trece din sistemul de reglare a debitului (R_3, V_3) la microdebitmetrul cu conductibilitate termică *MD*, apoi la ventilul dozator de gaze, *DG*, prin teul T_3 și ventilul V_6 la evaporatorul *E* al croma-

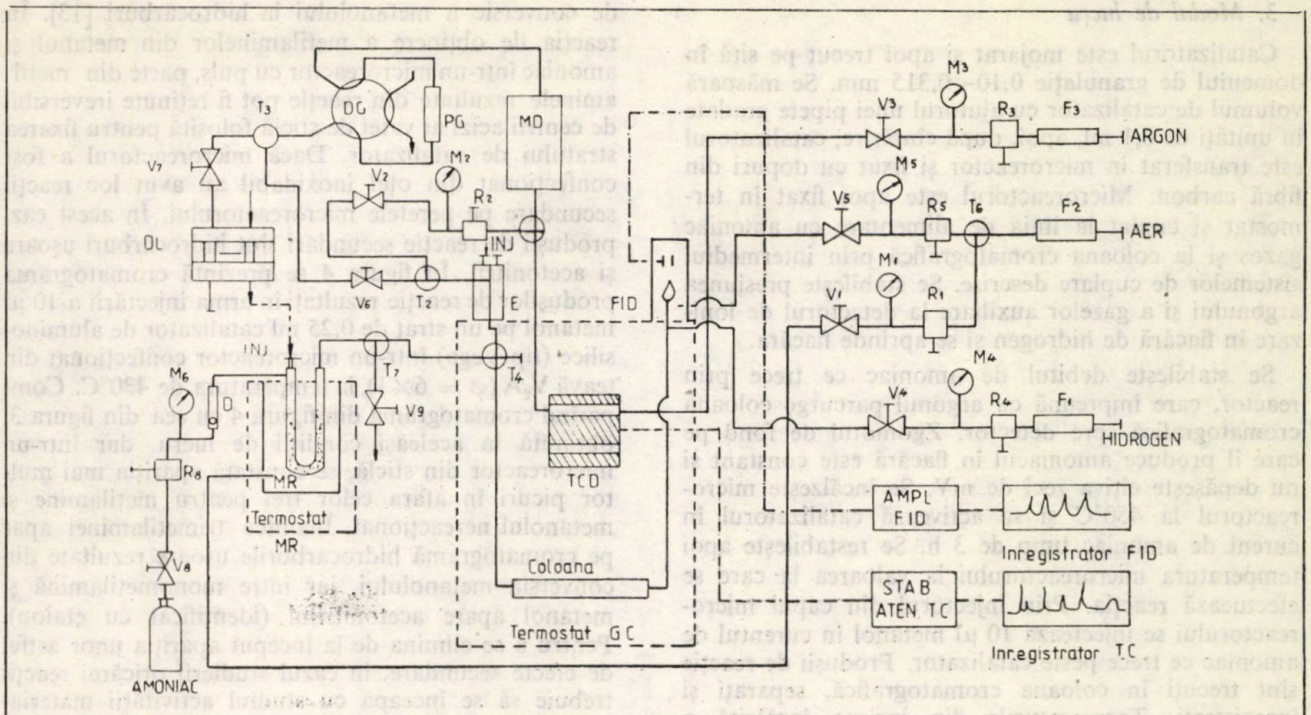


Fig. 2. Schema instalației experimentale cu microreactor:
F — filtre; *R* — regulatoare de presiuni; *M* — manometre; *V*-ventile cu ac; *MD* — microdebitmetru; *DG* — dozator de probe gazoase; *DL* — dozator de probe lichide; *MR* — microreactor; *TCD* — detector de conductibilitate termică; *FID* — detector de ionizare în flacăra de hidrogen.

tografului. Regulatorul de presiune, R_2, fiind închis, ventilul V_2 deschis, M_2 va indica presiunea din capul coloanei cromatografice. Butelia de amoniac lichid, este cuplată prin intermediul unui ventil cu ac și regulator de presiune cu membrană și corp din oțel inox, manometrul M_6 și debitmetrul cu flotor D, la injectorul microreactorului, MR. Microreactorul este legat direct la crucea T_4 din capul coloanei cromatografice, aflată în termostat. Amoniacul gazos ce iese din microreactor, împreună cu produșii de reacție, trec în coloana cromatografică, constituind o a doua parte a gazului purtător, arzînd în flacăra de hidrogen a detectorului *FID*.

Condiții de lucru

1. *Separarea cromatografică*

Metilaminele și metanolul nereacționat rezultate din reacție au fost separate în următoarele condiții de lucru:

— coloană: lungime 3 m, ⌀ = 6 mm, tub de inox, umplut cu 6% tetraetilenpentamină +21% trietanolamină pe Chromosorb W, 60—80 mesh
— temperatura coloanei: 60°C izoterm
— temperatura evaporatorului: 120°C;
— debitul de argon: 40 ml/min
— presiunea argonului la capul coloanei: 0,60 atm
— debitul de hidrogen la *FID:* 60 ml/min
— debitul de aer la *FID:* 800 ml/min
— înregistrator ENDIM: 2,5 mV, întreaga scală
— viteza hîrtiei înregistratoare: 2,4 mm/min

2. *Condiții de reacție*

Microreactor de sticlă sub formă de U cu lungimea de circa 40 cm, ⌀ tubului 6×1 mm, cuplarea microreactorului la traseele metalice ale cromatografului prin reducții de teflon.

— volumul de catalizator: 0,1—0,3 ml;
— granulația catalizatorului: 0,10—0,315 mm;
— zona de preîncălzire: (jumătate din microreactor) umplută cu bile de sticlă cu granulație 0,1±0,2 mm;
— stratul de catalizator și inertul din zona de preîncălzire au fost fixate în microreactor cu ajutorul unor dopuri din fibră carbon;
— temperatura reactorului: 350—450°C, stabilită într-un termostat cu aer, precizia de menținere a temperaturii ±2 la 400°C;
— termorezistența pentru controlul temperaturii termostatului de aer și termocuplul (fier/constantan) pentru înregistrarea temperaturii microreactorului au fost fixate în imediata vecinătate a porțiunii din microreactor în care se află stratul de catalizator;
— injector: bloc din oțel inox montat în capul microreactorului pentru injectarea metanolului cu o microseringă în curentul de amoniac;
— mărimea pulsului de metanol: 3—20 μl;
— debitul de amoniac prin microreactor; 15—30 ml/min.

3. *Modul de lucru*

Catalizatorul este mojarat şi apoi trecut pe sită în domeniul de granulaţie 0,10—0,315 mm. Se măsoară volumul de catalizator cu ajutorul unei pipete gradate în unităţi de 0,1 ml, apoi, după cîntărire, catalizatorul este transferat în microreactor şi fixat cu dopuri din fibră carbon. Microreactorul este apoi fixat în termostat şi cuplat la linia de alimentare cu amoniac gazos şi la coloana cromatografică prin intermediul sistemelor de cuplare descrise. Se stabileşte presiunea argonului şi a gazelor auxiliare la detectorul de ionizare în flacără de hidrogen şi se aprinde flacăra.

Se stabileşte debitul de amoniac ce trece prin reactor, care împreună cu argonul parcurge coloana cromatografică spre detector. Zgomotul de fond pe care îl produce amoniacul în flacără este constant şi nu depăşeşte cîţiva zeci de mV. Se încălzeşte microreactorul la 450°C şi se activează catalizatorul în curent de amoniac timp de 3 h. Se restabileşte apoi temperatura microreactorului la valoarea la care se efectuează reacţia. Prin injectorul din capul microreactorului se injectează 10 μl metanol în curentul de amoniac ce trece peste catalizator. Produşii de reacţie sînt trecuţi în coloana cromatografică, separaţi şi înregistraţi. Temperaturile din incinta încălzită a microreactorului şi din termostatul coloanelor sînt afişate pe panouri digitale şi înregistrate pentru controlul stabilităţii în timp. În cazul instalaţiei utilizate (fig. 2) autonomia şi compatibilitatea de cuplaj a tandemului microreactor — coloană cromatografică s-au asigurat, prin linia auxiliară R_2, V_2, T_2. Un astfel de montaj permite reglarea independentă a vitezelor volumare prin stratul de catalizator şi a debitului prin coloana cromatografică cu ajutorul unui flux auxiliar de gaz purtător prin coloană. Debitul de argon ce trece prin microdebitmetrul, MD, se înregistrează, profilul acestei valori constituind o măsură a stabilităţii debitelor prin reactor şi coloana cromatografică. În valoare absolută, aceste debite se măsoară iniţial la ieşirea din detectorul FID, argonul cu un debitmetru cu bule de săpun, iar amoniacul, prin titrare. Factorii de răspuns ai detectorului FID, pentru metilamine faţă de metanol au fost stabiliţi cu ajutorul unor etaloane cîntărite de metanol în apă şi a unor soluţii apoase de amine titrate cu acid azotic 2N. Factorul pentru dimetileter s-a stabilit teoretic faţă de metanol.

Rezultate şi discuţii

1. *Materialele de construcţie a microreactorului şi reacţiile secundare*

În cazul utilizării microreactoarelor cu puls cantitatea de reactanţi introdusă în reacţie este de ordinul a cîtorva microlitri, ceea ce poate face ca, în reacţiile secundare ce se petrec pe peretele reactorului sau pe suprafaţa materialelor „inerte" introduse în microreactor, pentru fixarea stratului de catalizator, o parte însemnată din reactanţi sau produşi de reacţie să fie convertiţi în alţi produşi sau să fie reţinuţi ireversibil. Problema materialelor din care se confecţionează microreactoarele a fost mai puţin discutată în articolele de specialitate publicate. Într-un studiu anterior, a fost abordat acest subiect pentru reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi [13]. În reacţia de obţinere a metilaminelor din metanol şi amoniac într-un microreactor cu puls, parte din metil aminele rezultate din reacţie pot fi reţinute ireversibil de centrii acizi ai vatei de sticlă folosită pentru fixarea stratului de catalizator. Dacă microreactorul a fost confecţionat din oţel inoxidabil au avut loc reacţii secundare pe peretele microreactorului. În acest caz, produşii de reacţie secundari sînt hidrocarburi uşoare şi acetonitril. În figura 4 se prezintă cromatograma produşilor de reacţie rezultaţi în urma injectării a 10 μl metanol pe un strat de 0,25 ml catalizator de aluminosilice (tip Vega) într-un microreactor confecţionat din ţeavă V_2A ($\varnothing = 6 \times 1$), la temperatura de 430°C. Comparînd cromatograma din figura 4 cu cea din figura 3, obţinută în aceleaşi condiţii de lucru, dar într-un microreactor din sticlă, se constată apariţia mai multor picuri în afara celor trei pentru metilamine şi metanolul nereacţionat. Înaintea trimetilaminei apar pe cromatogramă hidrocarburile uşoare rezultate din conversia metanolului, iar între monometilamină şi metanol apare acetonitrilul (identificat cu etalon). Pentru a se elimina de la început apariţia unor astfel de efecte secundare, în cazul studierii oricărei reacţii trebuie să se înceapă cu studiul activităţii materialelor „inerte" care se introduc în reactor şi a materialului din care este confecţionat microreactorul. Pentru reacţia de amonoliză a metanolului, în urma studiilor pe probe-martor fără catalizator, s-a găsit că nu apar reacţii secundare dacă reactorul este confecţionat din sticlă, materialul inert din zona de preîncălzire este constituit din bile de sticlă, iar dopurile de fixare a stratului de catalizator sînt din fibră carbon. Apariţia acetonitrilului printre produşii de reacţie în cazul microreactorului din inox ar putea să se datoreze unei serii de reacţii ce se petrec simultan cu conversia parţială a metanolului la hidrocarburi uşoare, urmată de amonoliza acestora. În prima etapă este posibilă dehidrogenarea metanolului la aldehidă formică:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$$

catalizată de peretele microreactorului din inox, evidenţiată de autori în cazul conversiei metanolului la hidrocarburi pe catalizatori zeolitici [3]. În a doua etapă, ar urma condensarea aldehidei formice cu amoniacul la metimină, apoi dehidrogenarea acestuia la acid cianhidric, care reacţionează cu metanolul.

$$CH_2O + H_3N \xrightarrow{-HOH} H_2C{=}NH \xrightarrow{-H_2} \rightarrow HC{\equiv}N \xrightarrow[-HOH]{CH_3OH} CH_3CN$$

Utilizînd microreactorul din sticlă s-a constatat, în produsul de reacţie, lipsa sau prezenţa, în concentraţie mică, atît a hidrocarburilor uşoare, cît şi a acetonitrilului, ceea ce permite abordarea studiului reacţiei de aminare a metanolului într-un microreactor cu puls.

2. *Răspunsul detectorului de ionizare în flacără de hidrogen (FID) cu amestec de argon şi amoniac gaz purtător*

Amoniacul ce trece prin microreactor are rol de reactant şi de gaz purtător. Lucrînd în mediu de amoniac şi cu o cantitate mică de catalizator, condiţiile

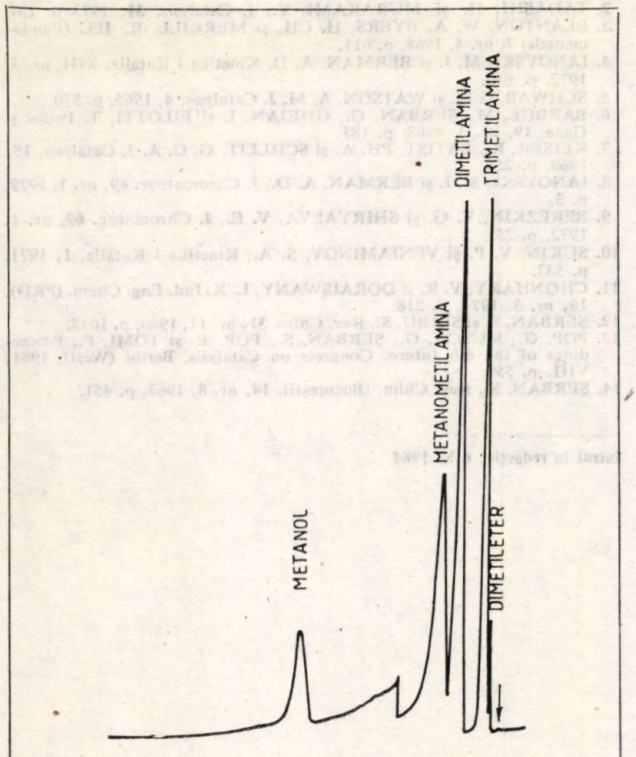


Fig. 3. Cromatograma produsului de reacţie obţinut în microreactor de sticlă.

de reacţie se apropie mult de cele ale unui reactor integral cu alimentare discontinuă. Asemenea sisteme de reacţii pot fi mai bine studiate prin metoda microreactorului cu puls, dacă un reactant este gaz şi poate constitui el însuşi gazul purtător. În cazul de faţă, amoniacul fiind reactant şi gaz purtător, a fost ales ca sistem de detecţie detectorul de ionizare în flacără de hidrogen, care să ardă amoniacul ce iese din coloana cromatografică. Amoniacul prezent în gazul purtător ce trece prin coloana de separare, împreună cu argonul auxiliar, necesar constituirii debitului optim de separare, creează prin ardere în flacără de hidrogen un zgomot de fond constant al cărui nivel depinde de proporţia de amoniac în amestecul de gaz purtător. Aceasta face ca semnalul obţinut pentru componenţii separaţi să fie diminuat. Pentru o probă de metan pur introdusă în coloana de separare, semnalul obţinut a fost cu aproximativ 50% mai mic în cazul în care gazul purtător era constituit din amestec amoniac—argon, faţă de cazul în care argonul singur constituie gazul purtător. De aici rezultă necesitatea unui control riguros al debitelor de gaz reactiv şi purtător al raportului dintre reactanţi şi al timpului de contact pentru a nu se modifica răspunsul detectorului.

Pentru calculul cantitativ al cromatogramei s-a presupus că răspunsul molar al dimetilaminei (datorită prezenţei a două grupe metil în moleculă exprimat prin normarea suprafeţelor picurilor va fi dublu decît cel al metilaminei sau metanolului, iar cel al trimetilaminei de trei ori mai mare. Calculul factorilor de răspuns efectuat pe amestecuri sintetice de mono- di- şi trimetilamine cu metanol în apă (titrate cu acid azotic 2N, iar metanolul cîntărit) au dovedit că presupunerile teoretice asupra răspunsului detectorului *FID* sînt întemeiate (tabelul 1). Factorii de răspuns aproximează bine factorii teoretici, o abatere mai mare constatîndu-se în cazul trimetilaminei. Aceasta poate fi explicată prin precizia mică cu care se determină lăţimea la jumătatea acestui pic îngust, fiind primul pic pe cromatogramă în condiţiile de

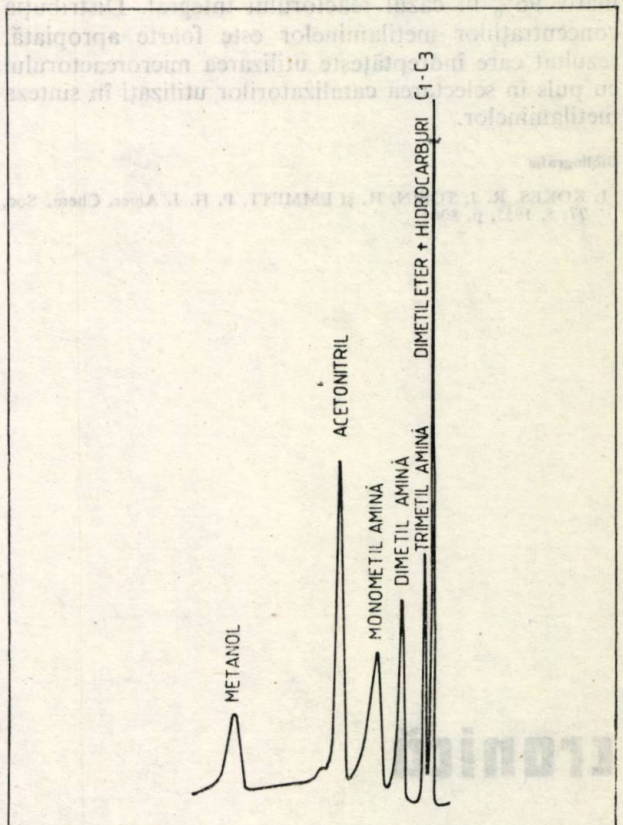


Fig. 4. Cromatograme ale produsului de reacţie obţinut în microreactor din oţel inox.

separare date. Considerînd că eroarea mare de determinare a factorului trimetilaminei se datoreşte condiţiilor experimentale, calculul cromatogramelor s-a făcut aplicînd factorii teoretici de răspuns şi metoda normării suprafeţelor.

3. *Comparaţie între rezultatele obţinute în microreactorul cu puls şi cel integral*

În partea introductivă a lucrării s-au dat exemple din literatura de specialitate care încearcă să stabilească condiţiile în care rezultatele obţinute în microreactoarele cu puls pot aproxima pe cele obţinute în reactoarele integrale de laborator. În cazul reacţiei studiate, prin micşorarea volumului de catalizator, mărirea pulsului de reactant şi utilizarea amoniacului drept gaz reactiv şi purtător prin microreactor, s-a încercat să se lucreze în condiţii cît mai apropiate de condiţiile de lucru dintr-un reactor integral la scară de laborator. Pentru a se verifica concordanţa dintre rezultatele obţinute pe microreactorul cu puls cu cele ce se obţin într-un reactor integral de laborator, s-a construit o instalaţie de laborator cu un reactor de sticlă, cu diametrul de 30 mm, încărcat cu 30 ml din

același catalizator extrudat menținut la 430°C și alimentat cu 11 l/h amestec de metanol/amoniac în raport molar de 1/2. Produșii rezultați au fost analizați cromatografic pe aceeași coloană. În tabelul 2 se prezintă datele obținute prin cele două metode. Comparînd rezultatele, care reprezintă media mai multor determinări, se constată conversia totală a metanolului în cazul microreactorului cu puls, față de aproximativ 96% în cazul reactorului integral. Distribuția concentrațiilor metilaminelor este foarte apropiată, rezultat care îndreptățește utilizarea microreactorului cu puls în selectarea catalizatorilor utilizați în sinteza metilaminelor.

Bibliografie

1. KOKES, R. J, TOBIN, H. și EMMETT, P. H. J. Amer. Chem. Soc, 77, 5, 1955, p. 806
2. TADASHI, H. și MURAKAMI, Y., J. Catalysis, 31, 1973 p. 127
3. BLANTON, W. A, BYERS, H. CH, și MERRILL, R. IEC (Fundamentals) 7, nr. 4, 1968, p. 611.
4. IANOVSKI, M. I. și BERMAN, A. D. Kinetika i Kataliz. XIII, nr. 3, 1972, p. 640.
5. SCHWAB, G.M. și WATSON, A. M. J. Catalysis, 4, 1965, p. 570.
6. BARBUL, M., ȘERBAN, G., GHEJAN, I. și FILOTTI, T. Petrol și Gaze, 19, nr. 3. 1968, p. 181.
7. KEISER, K., BATIST, PH. A. și SCHLLIT, G. C. A. J. Catalysis, 15, 1969, p. 256.
8. IANOVSKI, M. I. și BERMAN, A. D., J. Chromatogr. 69, nr. 1, 1972, p. 3.
9. BEREZKIN, V. G. și SHIRYAEVA, V. E., J. Chromatog. 69, nr. 1, 1972, p. 25.
10. SUKIN, V. P. și VENIAMINOV, S. A., Kinetika i Kataliz, 1, 1971, p. 533.
11. CHONHARY, V. R. și DORAISWANY, L. K. Ind. Eng. Chem. (PRD), 10, nr. 3, 1971, p. 218.
12. ȘERBAN, S. și SÎRBU, S., Rev. Chim. 31, nr. 11, 1980, p. 1037.
13. POP, G., MUSCA, G., ȘERBAN, S., POP, E. și TOMI, P., Proceedings of the 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin (West), 1984; VIII, p. 559.
14. ȘERBAN, S., Rev. Chim. (București), 14, nr. 8, 1963, p. 451.

Intrat în redacție: 6.XI.1984

cronică

În ziua de 25 aprilie 1986 în cadrul Institutului de Cercetări Chimice din București s-au desfășurat lucrările celei de-a II-a ediții a mesei rotunde „Date de echilibre între faze". Organizată de Centrul de Chimie Fizică din București și Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare din Ploiești, această prestigioasă manifestare științifică a întrunit cadre didactice din învățămîntul superior, cercetători și proiectanți din institute de cercetare și proiectare, specialiști de înaltă calificare din producție, din întreaga țară. Oamenii de știință participanți au prezentat atît lucrări din domeniul cercetării fundamentale, cît și din domeniul aplicațiilor practice. Cele 13 lucrări prezentate au scos în evidență faptul că studiul echilibrului termodinamic în sisteme multifazice multicomponente, în special cele formate din faze fluide, continuă să fie un domeniu de vîrf al cercetării fundamentale din chimia fizică, cu profunde valențe aplicative în mai toate ramurile industriale, precum și în biologie și medicină. Dintre lucrări, au atras în mod deosebit atenția cele privind recentele realizări în domeniu, noi ecuații de stare cu aplicații la studiul echilibrelor de faze, precum și unele echilibre practice. S-a propus în cadrul manifestării realizarea unui buletin informativ cu apariție periodică care să informeze participanții despre sistemele studiate în țară și realizările obținute în acest domeniu.

Participanții au arătat că cercetările efectuate au dus la rezultate deosebit de relevante în cel puțin două direcții:

— o intensificare fără precedent a studiilor experimentale în cazul amestecurilor de *n*-alcani cu *n*-alcanoli, a eforturilor de corelare a diferitelor proprietăți (echilibrul lichid — vapori, lichid — lichid și a căldurilor de amestecare, a capacităților calorice și a volumelor de exces), și evaluarea consistenței termodinamice a datelor ținînd seama de propagarea erorilor de măsurare a presiunii, temperaturii și a compoziției fazelor;

— o restrîngere considerabilă a ariei datelor experimentale care pot fi considerate veridice, simultan cu ridicarea semnificativă a ștachetei pentru calitatea datelor experimentale și deci și a calității aparaturii experimentale.

Pe această cale asistăm la o conturare mai precisă a condițiilor în care un studiu experimental poate fi considerat complet și relevant în cazul unui amestec dat.

În vederea realizării programelor de cercetare propuse de participanți, precum și a realizării unor importante efecte economice, specialiștii prezenți au propus ca necesare următoarele direcții de activitate:

— aprofundarea cercetării fundamentale;

— dezvoltarea cercetărilor pentru realizarea de tehnologii, aparatură și utilaje;

— intensificarea cooperării internaționale prin CAER, INFORCHIM, IUPAC și CODATA.

D. I. MARCHIDAN
F. A. GOTHARD

AURA ANGELICA POPA
ELENA MARIA CĂLUGĂRU
IOAN NEGULESCU

Sinteza și caracterizarea unor esteri cianacrilici

II. Sinteza cianacetatului de *n*-butil

C.Z.: 542.951

Lucrarea abordează studiul esterificării acidului cianacetic cu alcoolul n-butilic. Se urmărește corelarea conversiei în ester cu parametrii reacției (raport molar alcool: acid cianacetic, cantitate de catalizator și benzen). Ecuația de regresie obținută prin prelucrarea rezultatelor experimentale indică o dependență de ordinul II între conversie și variabilele considerate.

This paper deals with the esterification of the cyanoacetic acid with n-butyl alcohol. The correlation of the conversion in ester with the reaction parameters (mole ratio alcohol: cyanoacetic acid, the quantity of catalyst and benzene) was studied. The regression equation obtained by the processing of the experimental results shows a certain dependence of order II between the conversion and the studied variables.

Работа касается изучения этерификации циануксусной кислоты с н-бутиловым спиртом. Изучается взаимосвязь между конверсией в эфир и параметрами реакции (молярное соотношение спирт: циануксусная кислота, количество катализатора и бензола). Уравнение регрессии, полученное обработкой экспериментальных результатов показывает зависимость II-го порядка конверсии от учитываемых переменных.

Capacitatea α-cianacrilaților de alchil de a polimeriza rapid în absența solvenților a avut ca rezultat investigarea acestei clase de monomeri pentru aplicații medicale.

Studiile privind toxicitatea cianacrilaților de butil și izobutil [1,2] au arătat că aceștia pot fi utilizați fără pericol, atît în chirurgie cît și în stomatologie.

Ca urmare a interesului crescut manifestat, în ultimul timp, pentru acești compuși, în această lucrare autorii și-au propus stabilirea condițiilor optime pentru esterificarea acidului cianacetic cu alcoolul *n*-butilic, ester ce reprezintă materia primă în sinteza cianacrilatului corespunzător.

I. Partea experimentală

1. *Modul de lucru*

Într-o lucrare anterioară [3] a fost prezentat, în detaliu, modul de lucru. În plus, față de procedura folosită, la esterificarea acidului cianacetic cu alcoolul *n*-butilic (în prezența acidului sulfuric drept catalizator) se adaugă un solvent (benzen) pentru asigurarea îndepărtării apei, sub formă de azeotrop.

Obținerea cianacetatului de *n*-butil presupune, în final, distilarea la presiune redusă (2—6 mm), la temperaturi de 82—86°C.

2. *Programarea experiențelor*

Rezultatele preliminare au evidențiat faptul că reacția de esterificare este influențată de următorii parametri: raportul molar alcool: acid cianacetic (x_1), cantitatea de catalizator (x_2) și cantitatea de benzen (x_3). Pentru a corela cantitativ conversia în ester cu acești factori de influență, a fost propusă o ecuație de regresie, de ordinul II, de forma:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j, \; i \leqslant j$$

în care:

y	reprezintă	funcția scop (conversia în cianacetat de *n*-butil);
a_0, a_i, a_{ij}	—	coeficienții de regresie;
x_i, x_j	—	variabilele independente (parametrii procesului).

Pentru determinarea coeficienților de regresie, se impune efectuarea unui număr mare de experiențe, ce poate fi redus substanțial dacă se utilizează un program centrat, de ordinul II.

În tabelul 1, sînt redate valorile reale și codificate ale parametrilor reacției de esterificare, iar în tabelul 2 este prezentat programul experimental, împreună cu valorile reale și calculate ale conversiei.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate prin metoda regresiei multiple pe un calculator Felix C-32. Pe baza ecuației stabilite, au fost trasate curbele de variație a conversiei, cu parametrii considerați.

II. Rezultate și discuții

Ecuația care corelează conversia în ester cu variabilele considerate este:

$$y = 96{,}12 - 1{,}08\, x_1 + 0{,}86\, x_2 + 1{,}09\, x_3 - 0{,}48\, x_1^2 -$$

$$- 0{,}75\, x_1 x_2 - 2{,}16\, x_2^2 - 0{,}014\, x_1 x_3 - 0{,}46\, x_2 x_3 - 0{,}224\, x_3^2$$

Ecuația stabilită descrie satisfăcător dependența funcției scop de variabilele independente.

Prin particularizarea a două variabile la centrul domeniului experimental, sau în oricare alt punct al acestuia, se obțin informații interesante, privind influența celei de-a treia, asupra procesului. Figura 1 ilustrează variația conversiei în ester cu raportul

Ing. AURA ANGELICA POPA, dr. chim. ELENA MARIA CĂLUGĂRU și dr. ing. IOAN NEGULESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară, „Petru Poni" — Iași.

Tabelul 1

VALORILE CODIFICATE ŞI REALE ALE PARAMETRILOR REACŢIEI DE ESTERIFICARE

Variabila codificată / Variabila reală	Niveluri valorice				
	−1,682	−1	0	1	1,682
x_1 — raport molar alcool/acid, mol/mol	1,01	1,42	2	2,58	2,99
x_2^* — cantitatea de acid sulfuric, %	0,5	1,52	3	4,48	5,5
x_3^* — cantitatea de benzen, %	0	20,27	50	79,73	100

Notă: * Cantitatea de catalizator şi benzen este exprimată în procente faţă de acidul cianacetic luat în lucru.

Tabelul 2

INFLUENŢA CONDIŢIILOR DE LUCRU ASUPRA CONVERSIEI ÎN CIANACETAT DE BUTIL

Nr. crt.	Variabile independente			Conversia în ester, %	
	x_1	x_2	x_3	experimental	calculat
1	−1	−1	−1	94,98	91,16
2	1	−1	−1	92,12	90,51
3	−1	1	−1	96,07	95,29
4	1	1	−1	91,09	91,65
5	−1	−1	1	96,92	94,29
6	1	−1	1	94,89	93,59
7	−1	1	1	97,06	96,59
8	1	1	1	91,14	92,90
9	−1,682	0	0	93,01	96,58
10	1,682	0	0	93,57	92,93
11	0	−1,682	0	83,89	88,55
12	0	1,682	0	93,09	91,45
13	0	0	−1,682	91,29	93,64
14	0	0	1,682	96,75	97,32
15	0	0	0	96,48	96,12
16	0	0	0	96,51	96,12
17	0	0	0	96,14	96,12
18	0	0	0	95,87	96,12
19	0	0	0	96,23	96,12
20	0	0	0	95,95	96,12

molar alcool *n*-butilic: acid cianacetic. Se constată că pentru cea mai mică cantitate de catalizator din amestecul de reacţie, variaţia conversiei cu parametrul în discuţie (x_1) înregistrează un maxim la $x_1 = 0{,}34$ (curba *1*). Cu creşterea cantităţii de catalizator, maximul se deplasează spre valori mai mici ale variabilei x_1 (curbele *2*, *3*). În fine, la valori mari ale cantităţii de catalizator în amestecul de reacţie, se înregistrează o scădere pronunţată a conversiei (curbele *4*, *5*, *6*). Micşorarea conversiei în ester s-ar putea explica prin faptul că excesul de catalizator corelat cu temperatura destul de ridicată (~125°C) poate sustrage reacţiei de esterificare cantităţi însemnate de alcool.

Un parametru important, ce influenţează procesul de esterificare, îl constituie, deci, cantitatea de acid sulfuric cu rol de catalizator. Urmărind rezultatele prezentate în figura 2, se constată că, în toate cazurile, variaţia conversiei în ester trece printr-un maxim situat în apropierea centrului domeniului experimental. Ramura ascendentă a curbelor prezentate exprimă intensificarea acţiunii catalitice a acidului sulfuric, odată cu creşterea concentraţiei acestuia în amestecul de reacţie. Depăşind, însă, o anumită valoare a cantităţii de catalizator, se constată o diminuare a conversiei.

Reacţia de esterificare este influenţată, în mod evident, de cantitatea de benzen folosită. Variaţia conversiei cu acest parametru este ilustrată în figura 3. Se constată că, odată cu creşterea cantităţii de benzen în amestecul de reacţie, se obţin conversii tot mai ridicate în ester (curbele *1*—*4*). Explicaţia constă în faptul că prin creşterea lui x_3 sînt îndepărtate din reacţie cantităţi tot mai mari de apă, ceea ce favorizează obţinerea unor conversii ridicate. Cantităţile tot mai mari de benzen, corelate cu cele de catalizator, conduc la creşteri semnificative ale conversiei (84,75%—97,05%). Cu toate că nu s-a obţinut cea mai scăzută valoare a conversiei (91,29%) pentru experimentul nr. 13 (tabelul 2), în care nu s-a folosit benzenul, se remarcă faptul că are loc o uşoară descompunere, datorată temperaturii ridicate la care ajunge amestecul de reacţie, încă din primele momente.

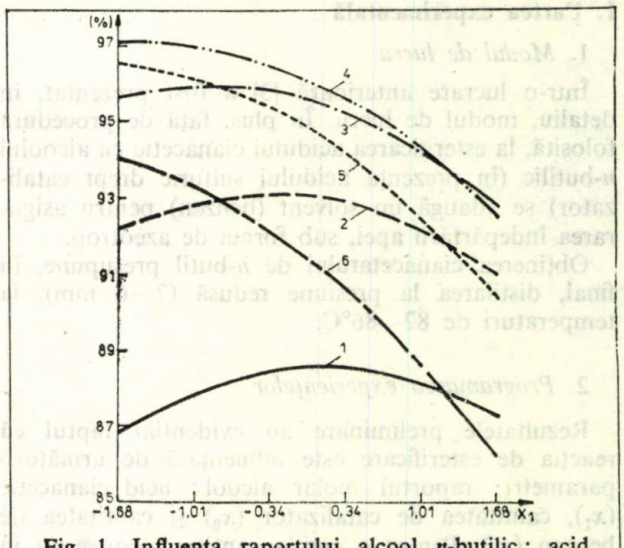


Fig. 1. Influenţa raportului alcool *n*-butilic : acid cianacetic (x_1) asupra conversiei în cianacetat de butil, %, ($x_3 = 0$):
1 — $x_2 = -1{,}68$; *2* — $x_2 = -1{,}01$; *3* — $x_2 = -0{,}34$; *4* — $x_2 = 0{,}34$; *5* — $x_2 = 1{,}01$; *6* — $x_2 = 1{,}68$.

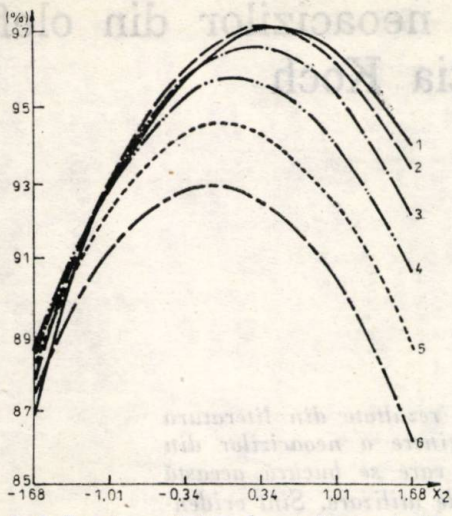


Fig. 2. Influenţa cantităţii de catalizator (x_2) asupra conversiei în cianacetat de butil, %, ($x_3 = 0$).
1 — $x_1 = -1{,}68$; *2* — $x_1 = -1{,}01$; *3* — $x_1 = -0{,}34$; *4* — $x_1 = 0{,}34$; *5* — $x_1 = 1{,}01$; *6* — $x_2 = 1{,}68$.

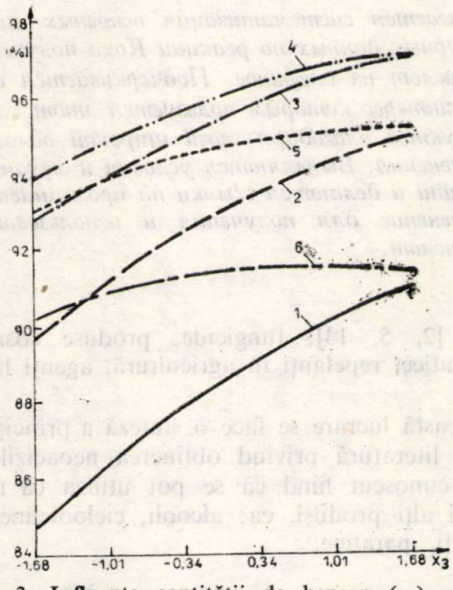


Fig. 3. Influenţa cantităţii de benzen (x_3) asupra conversiei în cianacetat de butil, %, ($x_1 = 0$):
1 — $x_3 = -1{,}68$; *2* — $x_3 = -1{,}01$; *3* — $x_3 = -0{,}34$; *4* — $x_3 = 0{,}34$; *5* — $x_3 = 1{,}01$; *6* — $x_3 = 1{,}68$.

Indiferent de cantitatea de benzen, pentru cantităţi mari de catalizator (curbele *5*, *6*) se obţine o variaţie aproximativ liniară a conversiei.

Informaţii interesante privind influenţa corelată a parametrilor în discuţie se obţin analizînd curbele de nivel constant în planul experimental format de două variabile.

Figura 4 relevă faptul că se obţin conversii maxime în cazul esterificării acidului cianacetic cu alcoolul *n*-butilic, dacă se lucrează la valori minime ale lui x_1 şi valori medii ale lui x_2.

Conversii ridicate se obţin, de asemenea, dacă se lucrează la valori mici ale raportului alcool : acid cianacetic şi cantităţi maxime de benzen (fig. 5).

Preferinţa pentru cantităţi minime de alcool este explicată prin faptul că butanolul în exces formează cu esterul un azeotrop, îngreunînd obţinerea produsului. Din acest motiv, de multe ori este recomandat un raport molar invers între alcool şi acid [4].

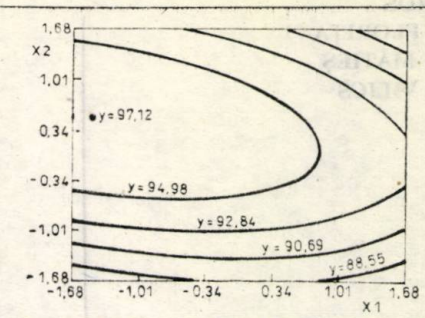


Fig. 4. Curbele de nivel constant în planul experimental $x_1 - x_2$ ($x_3 = 0$).

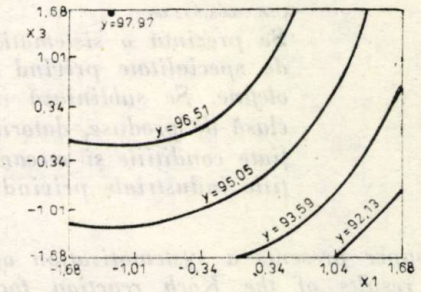


Fig. 5. Curbele de nivel constant în planul experimental $x_1 - x_3$ ($x_2 \equiv 0$).

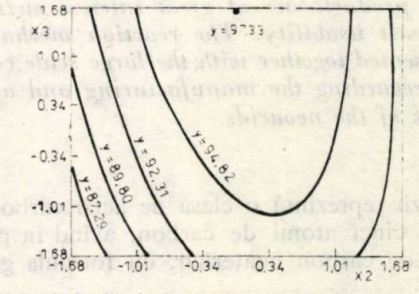


Fig. 6. Curbele de nivel constant în planul experimental. $x_2 - x_3$ ($x_1 = 0$).

Figura 6 scoate în evidenţă faptul că, lucrînd cu cantităţi mari de benzen şi cantităţi medii de catalizator, eficacitatea este maximă.

Conversiile în ester obţinute conform planului experimental propus sînt, în general, foarte bune (tabelul 2). Conversia maximă (97,07% experimentul nr. 7) se obţine folosind $x_1 = 1$ (1,42 moli alcool *n*-butilic), $x_2 = 1$ (4,48% catalizator) şi $x_3 = 1$ (100% benzen). Valori apropiate de cea maximă se realizează în cazul experimentărilor nr. 3 şi 5, cea mai economică fiind prima variantă, deoarece presupune un minim de alcool şi benzen.

Deşi în domeniul experimental ales nu s-a obţinut un maxim absolut, prelucrarea matematică realizată permite stabilirea celor mai favorabile condiţii pentru reacţia de esterificare: $x_1 = -1{,}17$ (1,406 moli alcool *n*-butilic), $x_2 = 0{,}44$ (3,65% acid sulfuric) şi $x_3 = 1{,}68$ (100% benzen).

Bibliografie

1. MUNGIU, C., GOGĂLNICEANU, D., LEIBOVICI, M. şi NEGULESCU, I., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **66**, 189, 1979.
2. CIUCHI, V., Otorinolaringologia, **26**, nr. 3, 189, 1981.
3. CĂLUGĂRU, E. M., POPA, A. A., DUMITRESCU, G. şi NEGULESCU, I., Rev. Chim. **37**, nr. 3, 1986, p. 193
4. BECKER, H. şi colab., „Organicum" — „Chimie organică practică" VEB Berlin, 1978, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p. 436

Intrat în redacţie: 16.XII.1985

IOSIF GROS
CORINA FLORIŢA
ROSANA MĂTIEŞ
TIBERIU VILICS

Obţinerea neoacizilor din olefine prin reacţia Koch

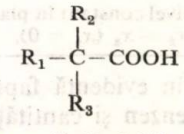
C.Z.: 668.532.66

Se prezintă o sistematizare a principalelor rezultate din literatura de specialitate privind reacţia Koch de obţinere a neoacizilor din olefine. Se subliniază interesul deosebit de care se bucură această clasă de produse, datorită domeniului vast de utilizare. Sînt evidenţiate condiţiile şi mecanismul reacţiei, făcîndu-se referiri la aplicaţiile industriale privind obţinerea şi utilizarea neoacizilor.

The paper presents a systematization of the main results of the Koch reaction for the manufacturing of neoacids out of olefines, as they are to be found in the technical literature. These products are of great interest owing to their vast usability. The reaction mechanism is presented together with the large scale conditions regarding the manufacturing and applications of the neoacids.

Излагается систематизация основных литературных данных по реакции Коха получения неокислот из олефинов. Подчеркивается особый интерес которым пользуется этот класс продуктов благодаря своей широкой области применения. Выявляются условия и механизм реакции и делаются ссылки на промышленное применение для получения и использования неокислот.

Neoacizii reprezintă o clasă de acizi carboxilici cu minimum cinci atomi de carbon, avînd în poziţia α un atom de carbon cuaternar, cu formula generală:



unde R_1, R_2, R_3 sînt radicali alchil.

Cele mai cunoscute produse comerciale au apărut sub denumirile: „Neo-Acids" (Enjay Chemical CO.) şi „Versatic-Acids" (Shell).

Faţă de acizii carboxilici liniari, neoacizii prezintă unele proprietăţi specifice dintre care se amintesc următoarele [1]:

— ramificarea puternică la atomul de carbon din poziţia α, faţă de gruparea carboxilică, îngreunează esterificarea acestor acizi, însă legătura esterică odată formată este foarte stabilă la hidroliză ;

— sărurile metalelor derivate din acizii ramificaţi sînt mai solubile în apă, solvenţi organici şi uleiuri, decît sărurile corespunzătoare ale acizilor liniari.

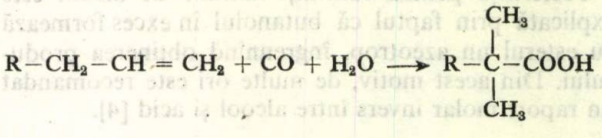
Datorită proprietăţilor fizice şi chimice deosebite, neoacizii au un domeniu larg de utilizare: lubrifianţi, plastifianţi [2—4], monomeri [4]; iniţiatori de polimerizare pentru monomeri vinilici [5, 6], poliamide [4]; lactone [7—11]; răşini [2, 12]; stabilizatori pentru policlorură de vinil [4]; emulgatori [2, 13]; agenţi sicativi [2, 5, 14]; fungicide, produse cosmetice, farmaceutice, repelanţi în agricultură, agenţi helmintici [4].

În această lucrare se face o sinteză a principalelor date de literatură privind obţinerea neoacizilor din olefine, cunoscut fiind că se pot utiliza ca materii prime şi alţi produşi, ca: alcooli, cicloolefine, acizi nesaturaţi, parafine.

Obţinerea neoacizilor din olefine

Sinteza acizilor carboxilici din olefine, oxid de carbon şi apă, este cunoscută din anul 1930, dar, datorită condiţiilor grele de lucru, nu a găsit aplicaţii industriale.

K o c h, prin cercetările efectuate începînd din anul 1955, reuşeşte să amelioreze condiţiile de reacţie, efectuînd sinteza în două trepte. Astfel, în prima treaptă reacţionează olefina în prezenţă de catalizator puternic acid (acid sulfuric, acid fosforic, acid fluorhidric, trifluorură de bor, etc.) cu oxid de carbon, după care în treapta a doua se adaugă cantitatea stoichiometrică de apă. Alături de reacţia principală au loc izomerizări şi reacţii de dimerizare a olefinelor, ceea ce duce la un amestec de acizi cu structuri puternic ramificate, în special acizi terţiari:



Dr. ing. IOSIF GROS, ing. CORINA FLORIŢA, ing. ROSANA MĂTIEŞ şi ing. TIBERIU VILICS. ICECHIM, Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice —Bucureşti, Laborator Timişoara.

În general, temperaturile de reacţie variază între −20 şi +150°C, iar presiunea între 1 şi 150 bar.

Pentru sinteze de laborator, K o c h şi colaboratorii [3, 15—23] au elaborat o metodă la presiunea atmosferică, utilizînd acid formic, care în condiţiile de reacţie (în prezenţă de acid sulfuric concentrat) generează oxidul de carbon necesar (procedeul este cunoscut în literatură sub denumirea de „metoda acidului formic").

Prin metoda acidului formic se obţin acizi carboxilici care corespund cu produsele obţinute la hidrocarboxilarea olefinelor la presiuni scăzute de oxid de carbon, respectiv 5—10 bar.

Mecanismul de reacţie

Referitor la mecanismul acestei reacţii, literatura de specialitate prezintă o serie de date [24—39], prima interpretare fiind dată de însuşi K o c h [15, 40, 41].

În prima treaptă are loc adiţia unui proton provenit de la catalizator la olefină, rezultînd un carbocation. În funcţie de condiţiile de reacţie, acest carbocation suferă izomerizări, respectiv di- şi tri-merizări. În continuare are loc adiţia oxidului de carbon (în absenţa apei), formînd un ion de acil. În treapta următoare, ionul de acil reacţionează cu apa, rezultînd acidul carboxilic:

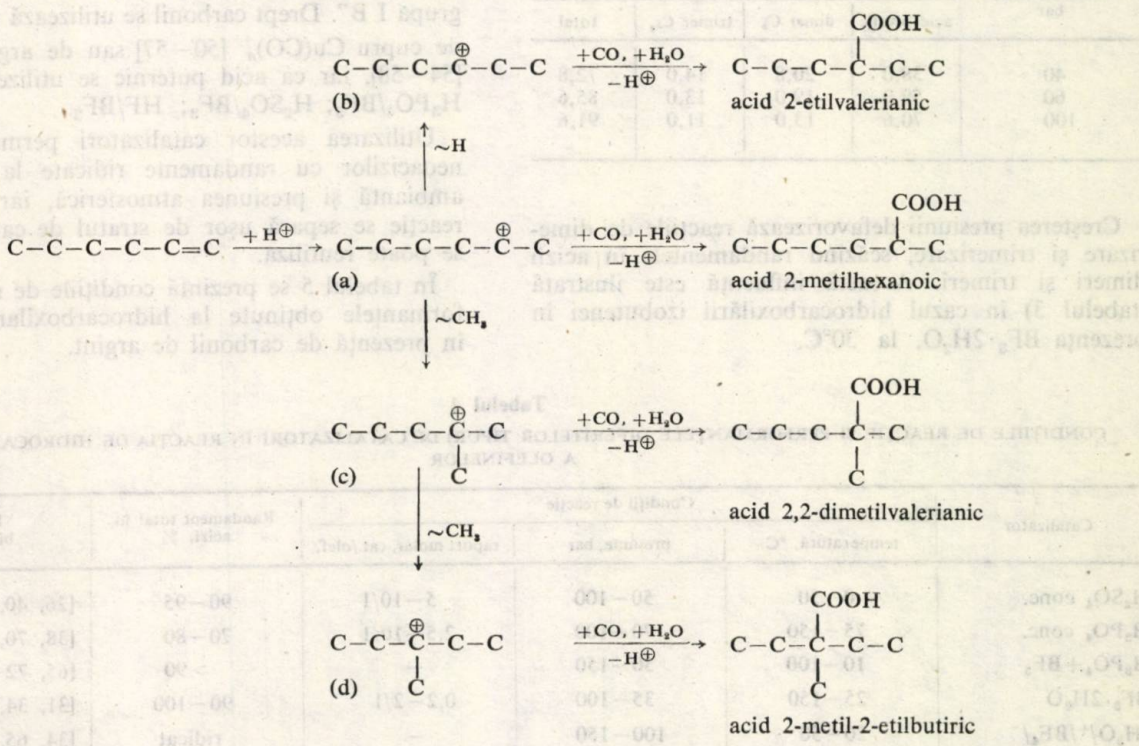
Treapta I: $>C=C< + H^+ \longrightarrow H-C-C^+$

$$H-C-C^+ + CO \longrightarrow H-C-C-CO^+$$

Treapta a II-a: $H-C-C-CO^+ + HOH \longrightarrow$

$$\longrightarrow /H-C-C-COOH_2^+/ \longrightarrow H-C-C-COOH + H^+$$

În continuare se prezintă o exemplificare pentru cazul hexenei:



După cum este de aşteptat, olefinele se comportă diferit în această reacţie în funcţie de structura lor. Adiţia oxidului de carbon are loc după regula lui Markovnikov. Numărul de izomeri posibili (Z) este dat de formula:

$$Z = N - 2,$$

unde N este numărul de atomi de carbon existenţi în materia primă.

Influenţa condiţiilor de reacţie

Temperatura, presiunea, tipul de catalizator şi solventul influenţează randamentul şi compoziţia produşilor de reacţie.

Temperatura de reacţie depinde de tipul de catalizator utilizat. În general, temperaturile ridicate favorizează creşterea randamentului în acizi carboxilici. Astfel, la hidrocarboxilarea 1-pentenei şi 3-metil-1-butenei în prezenţă de $BF_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$ drept catalizator, odată cu creşterea temperaturii de la 40 la 100°C, randamentul în acizi carboxilici creşte de la 0 la 99% [44].

Totodată, temperaturile de reacţie ridicate determină formarea acizilor carboxilici terţiari, pe cînd temperaturile scăzute favorizează formarea acizilor carboxilici secundari [42—44]. Acest lucru este ilustrat în tabelul 1, în care se prezintă influenţa temperaturii asupra distribuţiei acizilor terţiari şi secundari în reacţia de hidrocarboxilare a 1-hexenei la presiune constantă (100 bar), în prezenţa catalizatorilor: acid sulfuric concentrat şi $BF_3 \cdot CH_3OH$ [42].

Presiunea atmosferică şi uşoare suprapresiuni favorizează formarea acizilor terţiari, iar presiunile înalte duc la formarea acizilor secundari [16, 45—49]. Creşterea presiunii duce la creşterea conversiei olefinei şi a randamentului total în acizi [16, 45].

În tabelul 2 se prezintă influenţa presiunii în reacţia de hidrocarboxilare a 2-pentenei, utilizînd drept catalizator acid sulfuric de 96% [40].

Tabelul 1

VARIAȚIA DISTRIBUȚIEI ACIZILOR TERȚIARI ȘI SECUNDARI ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, LA HIDROCARBOXILAREA 1-HEXENEI [42]

Catalizator	Temperatură, °C	Raport molar acizi terțiari/secundari
H_2SO_4 (96%)	−5	0,75
	+15	1,38
$BF_3 \cdot CH_3OH$	−5	0,30
	+15	0,54

Tabelul 2

INFLUENȚA PRESIUNII OXIDULUI DE CARBON ÎN REACȚIA DE HIDROCARBOXILARE A 2-PENTENEI [40]

Presiune CO, bar	Randament total în acizi carboxilici, % g.	Raport molar acizi terțiari/secundari
1	31,5	100,0
5	59,0	100,0
10	77,5	3,9
20	78,0	2,0
30	88,0	1,5

Tabelul 3

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE ÎN FUNCȚIE DE PRESIUNEA OXIDULUI DE CARBON PENTRU CAZUL HIDROCARBOXILĂRII IZOBUTENEI [33]

Presiunea CO, bar	Randament în acizi carboxilici, %			
	acid pivalic	dimer C_8	trimer C_{12}	total
40	38,0	20,8	14,0	72,8
60	59,0	19,0	13,0	85,6
100	70,6	13,0	11,0	91,6

Creșterea presiunii defavorizează reacțiile de dimerizare și trimerizare, scăzînd randamentele în acizii dimeri și trimeri. Această influență este ilustrată (tabelul 3) în cazul hidrocarboxilării izobutenei în prezența $BF_3 \cdot 2H_2O$, la 30°C.

Catalizatorii utilizați au o importanță deosebită în cazul reacției Koch. În tabelul 4 sînt prezentați principalii catalizatori utilizați și performanțele realizate.

La utilizarea acidului sulfuric concentrat se formează cu precădere acizii carboxilici terțiari, dar datorită dificultăților de separare și reutilizare a acestui catalizator el nu și-a găsit o importanță practică.

Prin utilizarea unui amestec H_2SO_4/BF_3 s-a rezolvat problema separării și recirculării catalizatorului. Catalizatorul cu BF_3, spre deosebire de H_2SO_4, duce la formarea cu preponderență a acizilor secundari, față de cei terțiari. Totodată, acizii secundari obținuți cu catalizator pe bază de BF_3 au grupele carboxilice plasate spre marginea catenei, spre deosebire de cei cu H_2SO_4, unde aceste grupe sînt mai aproape de centrul scheletului. Acest tip de catalizator este recomandat, în special, la olefine ramificate la dubla legătură.

Acidul fosforic concentrat se utilizează mai rar; cu mult succes se folosește amestecul H_3PO_4/BF_3, care se separă bine de faza organică și se pretează la procedee continue.

Catalizatorii de tip $BF_3 \cdot xH_2O$ cu constanta de aciditate [33] cuprinsă între cea a acidului sulfuric și a acidului fosforic, cu selectivitate superioară, găsindu-și utilizare industrială.

Catalizatorii de tipul $/BF_4/^-/H_3O/^+$ au acțiune redusă de izomerizare și oligomerizare, pretîndu-se la procedee continue. Catalizatorii de acid fluorhidric se utilizează la presiuni ceva mai reduse, raportul catalizator/olefină fiind, însă, foarte mare, 10—40/1.

O altă clasă de catalizatori deosebit de eficienți în reacția de carboxilare, îl constituie sistemul catalitic „acid puternic—apă—carbonili ai metalelor din grupa I B". Drept carbonil se utilizează policarbonilul de cupru $Cu(CO)_n^+$ [50—57] sau de argint $Ag(CO)_2^+$ [54—58], iar ca acid puternic se utilizează BF_3/apă, H_3PO_4/BF_3; H_2SO_4/BF_3; HF/BF_3.

Utilizarea acestor catalizatori permite obținerea neoacizilor cu randamente ridicate la temperatura ambiantă și presiunea atmosferică, iar produșii de reacție se separă ușor de stratul de catalizator care se poate reutiliza.

În tabelul 5 se prezintă condițiile de reacție și performanțele obținute la hidrocarboxilarea olefinelor în prezență de carbonil de argint.

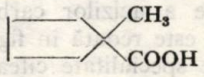
Tabelul 4

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI PERFORMANȚELE DIFERITELOR TIPURI DE CATALIZATORI ÎN REACȚIA DE HIDROCARBOXILARE A OLEFINELOR

Catalizator	Condiții de reacție			Randament total în acizi, %	Indicații bibliografie
	temperatură, °C	presiune, bar	raport molar, cat./olef.		
H_2SO_4 conc.	0—50	50—100	5—10/1	90—95	[26, 40, 45, 59—69]
H_3PO_4 conc.	75—150	70—100	2,5—10/1	70—80	[38, 70, 71]
$H_3PO_4+BF_3$	10—100	50—150	—	>90	[65, 72—81]
$BF_3 \cdot 2H_2O$	25—150	35—100	0,2—2/1	90—100	[31, 34, 44, 82—86]
$/H_3O/^+/BF_4/^-$	20—50	100—150	—	ridicat	[34, 65, 86, 87]
HF anhidru	15—30	2—60	—	scăzut	[88, 89]
$HF+H_2O$ în exces	20—100	10—40	10—40/1	>90	[90—93]

Tabelul 5

HIDROCARBOXILAREA OLEFINELOR ÎN PREZENȚĂ DE CATALIZATOR CARBONIL DE ARGINT (PRESIUNE ATMOSFERICĂ) [53]

Olefină	Temperatură °C	Timp, min	Produși de reacție $R_1-C(CH_3)(R_2)-COOH$		Randament, %	
			R_1	R_2		
1-Hexenă	30	40	n-C_3H_7	CH_3	80	96
			C_2H_5	C_2H_5	16	
1-Octenă	30	40	n-C_5H_{11}	CH_3	61	
			n-C_4H_9	C_2H_5	24	97
			n-C_3H_7	n-C_3H_7	12	
1-Decenă	30	60	n-C_7H_{15}	CH_3	60	
			n-C_6H_{13}	C_2H_5	24	94
			n-C_5H_{11}	n-C_3H_7	10	
Ciclohexenă	10–12	55			84	

Solvenții sînt utilizați în reacția de hidrocarboxilare a olefinelor, în scopul îmbunătățirii separării fazei de catalizator de produșii de reacție, al micșorării izomerizării și pentru a se asigura un amestec intim al reactanților, în cazul hidrocarburilor superioare [69, 71, 94–95].

S-a studiat influența solvenților asupra distribuției produșilor de reacție între stratul de catalizator și stratul organic, în cazul utilizării sistemului catalitic „acid puternic—apă—carbonili ai metalelor din grupa I B" [57]. De exemplu, în cazul hidrocarboxilării trimetilpentenei (tabelul 6), cea mai mare cantitate de acizi în stratul organic se obține cînd se utilizează solvenți compuși alchilici polihalogenați, dar randamentul total în acizi este mai mic decît atunci cînd nu se utilizează solvenți.

Tabelul 6

EFECTUL SOLVENȚILOR ORGANICI ÎN HIDROCARBOXILAREA TRIMETILPENTENEI [56]

Solvent organic	Randament total în acizi, %	Acizi în stratul organic, %
—	76,9	62,7
Ciclohexan	82,1	36,5
Mesitilen	84,6	69,0
Clorciclohexan	49,8	82,3
Clorbenzen	80,1	84,5
Fluorbenzen	80,4	79,9
Brombenzen	71,2	82,5
Tetraclorură de carbon	72,9	—
Cloroform	66,7	94,4
Clorură de metilen	46,4	96,5

Olefine utilizate ca materii prime în sinteza acizilor carboxilici

Olefinele care servesc ca materie primă în sinteza Koch pot fi [15]:

normale — obținute din cracarea termică a fracțiunii parafinice din sinteza Ziegler a etenei; — obținute prin sinteza Fischer-Tropsch din oxid de carbon și hidrogen;

Tabelul 7

PROCEDEE INDUSTRIALE DE OBȚINERE A NEOACIZILOR DIN OLEFINE

Firma	Condiții de reacție			Indicații bibliografice
	catalizator	temperatură °C	presiune, bari	
Shell	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	20–80	50–100	[2, 91, 96]
	HF	40–70	10–40	[96]
Enjay	$BF_3 \cdot 2H_2O$	ambiantă	30–50	[97]
Schering AG	(H_3O^+/BF_4^-) + 0,3–0,5% HF	100–150	40–50	[34]
Procedeu japonez	H_2SO_4	70	70	[64]

ramificate — obţinute prin oligomerizarea propenei;
— obţinute prin oligomerizarea *n*- şi izobutenei;

unitare, de tipul $H_3C-(CH_2)_n-C(CH_2)_nCH_3=CH_2$

— obţinute prin dimerizarea α-olefinelor normale din sinteza Ziegler.

Aplicaţii industriale

Prima aplicaţie industrială după licenţă Koch a fost făcută de către firma Shell, într-o instalaţie la Pernis, lîngă Amsterdam, Olanda, în anul 1963. Ulterior, şi alte firme au pus la punct procedee industriale de fabricare a acizilor carboxilici din olefine (tabelul 7). Primele instalaţii industriale au funcţionat în sistem discontinuu; ulterior, s-au pus la punct procedee continue de fabricare a acizilor carboxilici. Schema generală de obţinere a acizilor carboxilici din olefine prin reacţia Koch este redată în figura 1.

De asemenea, literatura de specialitate citează un procedeu al firmei Exxon, prin care se obţin industrial neoacizi plecînd de la olefine C_4-C_9 [98].

Concluzii

În această lucrare s-a făcut o sistematizare a numeroaselor date din literatură privind obţinerea din olefine a neoacizilor, prin reacţia Koch.

Reacţia are loc la presiuni cuprinse între 1 şi 150 bar şi temperaturi de la −20 la 150°C, în două trepte. Astfel, în prima treaptă reacţionează oxidul de carbon cu olefina, în prezenţa unor catalizatori puternic acizi. În treapta a doua, se adaugă apa, cînd se formează neoacizii şi se separă catalizatorul.

Se discută influenţa condiţiilor de reacţie.

Proprietăţile fizice şi chimice deosebite asigură neoacizilor un domeniu de utilizare foarte larg, ceea ce justifică interesul deosebit de care se bucură această clasă de produse.

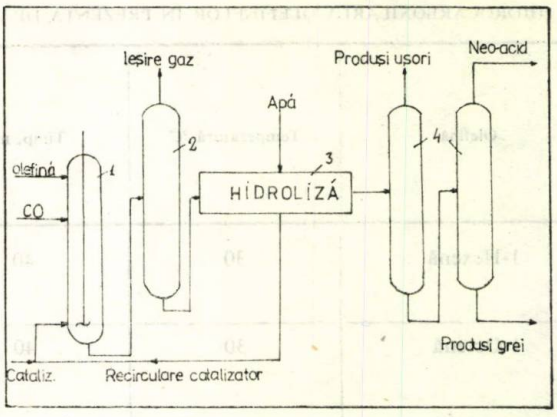


Fig. 1. Schema simplificată a instalaţiei de obţinere a acizilor carboxilici:

1 — reactor de sinteză; *2* — vas de expansiune; *3* — reactor de hidroliză; *4* — coloană de distilare.

Bibliografie

1. KREPS, R. W. F., Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, 1964, p. 1 072.
2. SEXTON, S. E., Chem. Products, 1962, p. 119 şi 132.
3. ROC, E. T. şi SWERN, D., J. Am. Oil Chem. Soc., **37**, 1953, p. 661
4. WICKSON, E. J. şi MOORE, R. R., Hydrocarbon Processing, **43**, 1964, p. 185
5. FEFER, M. şi RUDKOWSKI, A. J., J. Am. Oil Chem. Soc., **45**, 1968, p. 5
6. RÜCHARDT, CH., Angew, Chem., **78**, 1968, p. 268
7. COHN, M. J. Brevet S.U.A. 2739158, 1956 (C.A. 50, 1957, 15579 i)
8. * * * SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V., Brevet Olanda 294714, 1965 (C.A. **63**, 1965, 13442 f)
9. * * * MONTECATINI-SOCIETA CENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, Brevet Anglia 981008, 1965 (C.A. **62**, 1965, 7895 a)
10. VICKERS, E. J. şi REYNOLDS, R. J. W., Brevet Anglia 775495, 1957 (C.A. **52**, 1958, 1210 a)
11. TSUDA, T., SHIMIZU, T. şi YAMASHITA, Y., Kogyo Kogaku Zasshi, **67**, 1964, p. 1661 (C.A. **62**, 1965, 10519 c)
12. VOGELGANG, E. J. W., J. Oil Colour Chemist's Assoc., **46**, 1963, p. 89
13. DUCK, E. W., WATERMAN, J. A., şi LA HEIJ, G. E., J. Appl. Chem. **12**, 1962, p. 469
14. * * * Chem. Process, Eng. **28**, 1965, p. 37
15. KOCH, H., Fette Seifen, **59**, 1957, p. 493
16. KOCH, H., Brennstoff-Chem., **36**, 1955, p. 321
17. KOCH, H. şi HAAF, W., J. Liebigs Ann. Chem., **618**, 1958, p. 251
18. HAAF, W., Brennstoff-Chemie, **45**, 1964, p. 23
19. ORDIAN, M. B., EIDUS, YA. T. şi KAAL, T. A., Zh. Org. Khim., **1**, 1965, p. 880
20. HOLMES, C. W. N. Brevet Anglia 906109, 1962, (C.A. 59, 1963, 8598 c)
21. CRISTOFF, A., Z. Phys. Chem., (Leipzig), **55**, 1906, p. 662
22. HAAF, W., Chem. Ber., **99**, 1966, p. 1 149
23. ORDIAN, M. B. şi EIDUS, YA. T., Arm. Khim. Zh., **20**, 1967, p. 34.
24. MÖLLER, K. E., Brennstoff-Chem., **45**, 1964, p. 129
25. EIDUS, YA. T. şi PUZITSKII, K. V., Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R, **120**, 1958, p. 323,
26. PUZITSKII, K. V., EIDUS, YA. T., RIABOVA, K. G. şi GUSEVA, I. V., Zh. Obsch. Khim., **29**, 1959, p. 3019
27. EIDUS, YA. T., PUZITSKII, K. V. şi PIROŞKOV, S. D., Neftehimiia, 8 1968, p. 343.
28. MEYER, H., Monatsh. **24**, 1903, p. 840
29. MEYER, H., Monatsh., **25**, 1904, p. 1 201
30. ROLAND, J. R. şi WILSON, J. D. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 3 793.
31. YONEDA, N., MATSUSHIMA, Y., MATSUBARA, M. şi OHTSUKA, H., Bull. Jap. Petrol. Inst., **14**, 1972, p. 178
32. YONEDA, N., Nippon Kogaku Zasshi, **8**, 1972, p. 1 475
33. EIDUS, YA. T. şi PUZITSKII, K. V., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Khim., **2**, 1970, p. 424
34. PAWLENKO, S., Chem. Ing. Tech., **40**, 1968, p. 52
35. MÖLLER, K. E., Angew. Chem., **75**, 1963, p. 1 122
36. BALABAN, A. T. şi NENIŢESCU, C. D., Tetrahedron, **10**, 1960, p.55
37. FRIEDMANN, B. S. şi COTTON, S. M., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 3 751
38. FRIEDMAN, B. S. şi COTTON, S. M., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 481
39. NORELL, J. R., J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 1 971
40. FALBE, J., „Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-Verlag Berlin, 1970, p. 129
41. ASINGER, F., „Die Petrol Chemische Industrie", Akademie-Verlag, Berlin, 1971, p. 1 180
42. MÖLLER, K. E., Angew. Chem., **75**, 1963, p. 1 098
43. EIDUS, YA. T., PIROSKOV, S. D. şi PUZITSKII, K. V., Zh. Org. Khim., **4**, 1968, p. 376
44. EIDUS, YA. T., PUZITSKII, K. V. şi IAN IUN BIN, Izv, Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Khim., **7**, 1970, p. 1 673
45. KOCH, H., Brevet R.F.G. 942987, 1957
46. MÖLLER, K. E., Brennstoff-Chem., **47**, 1966, p. 10
47. LEBEDEV, E. V., Neftepererab. Neftehimiia, **8**, 1972, p. 7 (C.A. **79**, 1975, 4946b)
48. GASHCHIN, P., LEBEDEV, E. V. şi PIVOVAROVA, P. E., Neftehimia, **12**, 1972, p. 383 (C.A. **77**, 1972, 100656 b)
49. MÖLLER, K. E., Brennstoff-Chem., **47**, 1966, p. 20
50. SOUMA, Y., SANO, H. şi IYODA, J., J. Org. Chem., **38**, 1973, p. 2 016
51. SOUMA, Y. şi SANO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 1973, p. 3 237
52. SOUMA, Y., IYODA, J. şi SANO, H., Inorg. Chem., **15**, nr. 4, 1976, p. 968
53. SOUMA, Y. şi SANO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, nr. 7, 1974, p. 1717
54. SOUMA, Y. şi SANO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, nr. 11, 1976, p. 3 296
55. MATSUSHIMA, Y., KOYANO, T., KITAMURA, T. şi WADA, S., Chem. Lett., 1973, p. 433
56. YONEDA, N., FUKUHARA, T., TAKAHASHI, Y. şi SUZUKI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 8, 1978, p. 2 347
57. YONEDA, N., Bull. Petr. Inst., **14**, 1972, p. 178
58. SOUMA, Y., J. Synt, Org. Chem. Jpn., **41**, nr. 6, 1983, p. 561
59. EIDUS, YA. T. şi PUZITSKII, K. V., Brevet U.R.S.S. 114673, 1958
60. Mc ALISTER, CH. G., LEE, R. J. şi KNIGHT, H. M., Brevet S.U.A., 3053869, 1962
61. MATSUBARA, M., SASAKI, M., AOMURA, K. şi OHTSUKA, H., Nenryo Kyokaishi, **48**, 1969, p. 286 (C.A. **74**, 1971, 75978 m)
62. MATSUHARA, M., Hokkaido Ritsu Kogyo Shikenyo Hokoku, 1968 (Pub. 1970), p. 89 (C.A. **74**, 1971, 3296 q)
63. ANDERSON, J. E. şi FRANKE, N. W., Brevet R.F.G. 1271102, 1961
64. KOMATSU, Y., FUJII, K. şi MIYAMOTO, M., Brevet Japonia, 7318216, 1973 (C.A. **79**, 1975, 78123 t)
65. KOCH, H., Brevet R.F.G. 972315, 1959
66. PUZITSKII, K. V., Zh. Obsk. Him., **29**, 1959, p. 4014
67. LAKY, J., TROCSANYI, Z., BATHORY, J., MARKO, L., SIMON, A., DANKOVICS, A., VARADY, J., KOLLAR, L. şi ANTAL, I., Brevet R. P. Ungară 4679 (C.A. **78**, 1974, 3718 n)
68. ONOPCHENKO, A. şi SCHULZ, J. G. D., Brevet S.U.A. 4224232, 1980

(Continuare în p. 283.)

RODICA VÎLCU
ZOICA CENUŞE

Date de echilibru lichid—vapori, izobare, în sistemul binar propenoxid—*terţ*-butanol

C.Z.: 541.123

S-a studiat echilibrul lichid—vapori în sistemul propenoxid—terţ-butanol în condiţii izobare P = 760 mm Hg. S-au calculat coeficienţii de activitate, s-au generalizat datele de echilibru cu ajutorul ecuaţiilor Margules, Wilson şi NRTL, făcîndu-se un studiu critic al acestora.

The paper deals with the liquid-vapour equilibrium in the propenoxide-tertbutyl alcohol under isobaric conditions P = 760 mm Hg. The activity coefficients were calculated, the equilibrium data were studied with the help of the Margules, Wilson and NRTL equations, making a crytical study of the above mentioned data.

В работе было изучено равновесие жидкость—пары в системе пропеноксид-третбутанол в изобарных условиях P=760 мм рт. ст.. Были расчитаны коэффициенты активности, обобщены данные по равновесию с помощью уравнений Маргулеса, Вильсона и НРТЛ с критическим их обсуждением.

Obţinerea propenoxidului prin oxidarea propenei cu hidroperoxid de *terţ*-butil este o reacţie catalizată de hexacarbonil molibden şi oxiacetilacetonat de molibden.

Hidroperoxidul de *terţ*-butil se obţine prin acţiunea oxigenului asupra izobutanului, conform reacţiei:

$$(CH_3)_3CH + O_2 \longrightarrow (CH_3)_3COOH + (CH_3)_3COH \qquad (1)$$

Prin acţiunea acestuia asupra propenei se obţine propenoxidul conform reacţiei:

$$CH_2=CH-CH_3 + (CH_3)_3-COOH \longrightarrow H_2C-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_3 + (CH_3)_3COH \qquad (2)$$

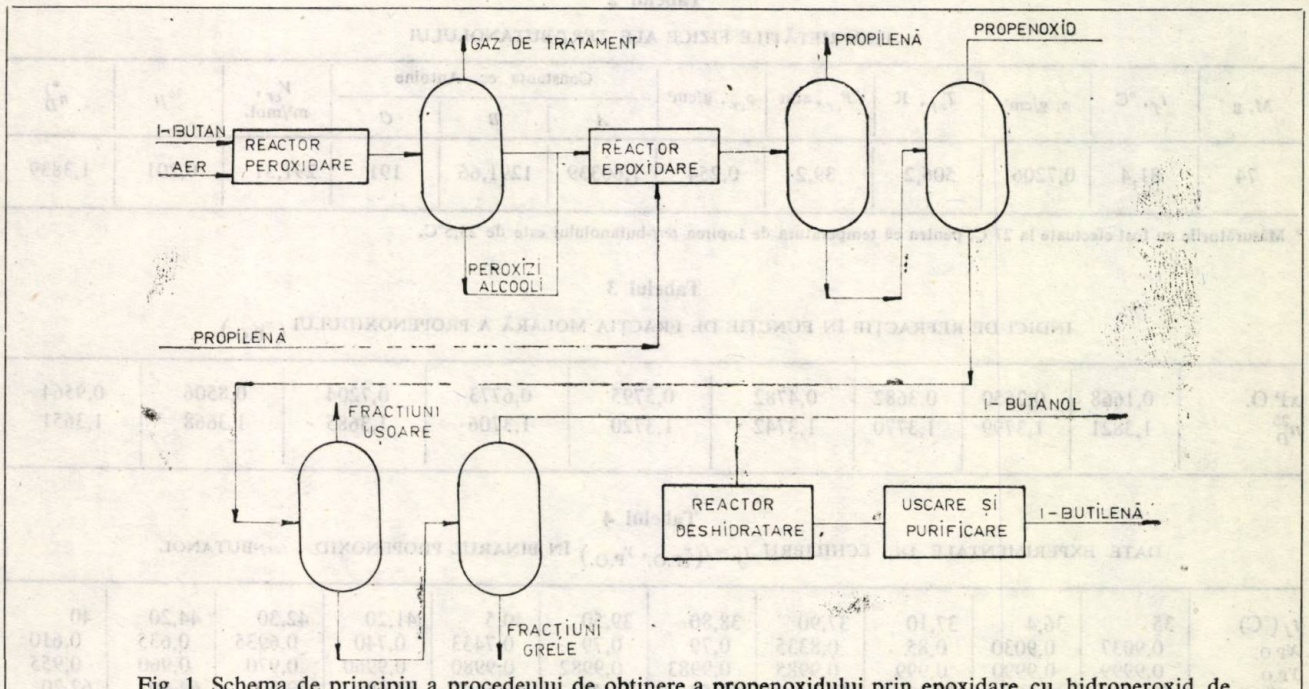


Fig. 1. Schema de principiu a procedeului de obţinere a propenoxidului prin epoxidare cu hidroperoxid de *terţ*-butil.

Schema de principiu a procedeului industrial de obţinere a propenoxidului prin oxidarea propenei cu hidroperoxid de *terţ*-butil este indicată în figura 1.

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU şi dr. ing. ZOICA CENUŞE, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

În urma acestui procedeu [1], în afara produsului principal — propenoxidul — ca produse secundare se obţin: propilena,[§] care se recirculă la faza de epoxidare, *terţ*-butanolul şi izobutilena.

Datorită faptului că obţinerea propenoxidului în condiţii de puritate maximă implică probleme de rectificare a acestuia din amestecul multicomponent, obţinut în urma epoxidării, autorii au studiat echilibrul lichid—vapori în sistemele binare posibile ale amestecului. Datorită cantităţii mari în care se obţine *terţ*-butanolul a fost studiat echilibrul izobar (P = = 760 mm Hg) în sistemul propenoxid—*terţ*-butanol. Sistemul a fost investigat de Vostrikova [2] pe un domeniu limitat de compoziţie la $P = 1{,}013$ bari. Binarul a fost studiat sistematic pe tot domeniul de concentraţie, obţinîndu-se diagramele de fierbere şi condensare; s-au calculat coeficienţii de activitate şi s-au generalizat datele de echilibru pe baza unor modele ale stării lichide, făcîndu-se un studiu critic al acestora.

Binarul propenoxid-*terţ*-butanol a fost studiat într-un aparat de echilibru prevăzut cu recircularea ambelor faze şi sistem de manostatare.

Substanţele utilizate în sintetizarea amestecurilor au fost furnizate de Centrul de Chimie Organică (ICECHIM) — Bucureşti. Proprietăţile fizice ale substanţelor sînt indicate în tabelele 1 şi 2.

Analiza probelor în vederea stabilirii compoziţiei de echilibru s-a făcut refractometric, cu o precizie de 10^{-4}, cu ajutorul unui refractometru Abbe, iluminat cu lampă de sodiu.

În vederea aprecierii compoziţiei de echilibru a fost necesară trasarea unei curbe de etalonare $n_D^{25} = f(x_{PO})$, la compoziţii realizate prin sintetizarea unor amestecuri de compoziţii cunoscute, efectuate prin cîntărire. Indicii de refracţie necesari trasării curbei de etalonare sînt indicaţi în tabelul 3. În figura 2 este indicată curba de etalonare.

Datele de echilibru lichid—vapori obţinute cu aparatul prevăzut cu recircularea ambelor faze la P = = 760 mm Hg sînt indicate în tabelul 4 şi figura 3.

Tabelul 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE PROPENOXIDULUI

M, g	t_f, °C	ρ, g/cm³	T_{cr}, K	P_{cr}, atm	ρ_{cr}, g/cm³	Constanta ec. Antoine			V_{cr}, cm³/mol	ω*	n_D^{20}
						A	B	C			
58,08	34,1 34[3]	0,829[4] 0,831[3]	482	54,15[4] —	0,312[4] —	7,484[5] 7,31091[3]	1415[5] 1241,56[3]	273,15[5] 245,763[3]	70,06[4] —	0,3251 —	1,3637 —

* a fost calculat cu formula: $\omega = -\lg\left(\frac{P_l^s}{P_c}\right)_{T_r = 0{,}7} - 1$

Tabelul 2

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE *TERŢ*-BUTANOLULUI

M, g	t_f, °C	ρ, g/cm³	T_{cr}, K	P_{cr}, atm	ρ_{cr}, g/cm³	Constanta ec. Antoine			V_{cr}, m³/mol.	ω_H	n_D*)
						A	B	C			
74	81,4	0,7206	506,2	39,2	0,254	7,60339	1291,66	191	291,31	0,201	1,3839

* Măsurătorile au fost efectuate la 27°C, pentru că temperatura de topire a *terţ*-butanolului este de 25,5°C.

Tabelul 3

INDICI DE REFRACŢIE ÎN FUNCŢIE DE FRACŢIA MOLARĂ A PROPENOXIDULUI ($x_{P.O.}$)

xP.O.	0,1668	0,2550	0,3682	0,4782	0,5795	0,6773	0,7204	0,8506	0,9564
n_D^{25}	1,3821	1,3799	1,3770	1,3742	1,3720	1,3706	1,3685	1,3668	1,3651

Tabelul 4

DATE EXPERIMENTALE DE ECHILIBRU $t_f = f(x_{P.O.}, y_{P.O.})$ ÎN BINARUL PROPENOXID — *terţ*-BUTANOL

t_f (°C)	35	36,4	37,10	37,90	38,80	39,50	40,5	41,20	42,30	44,20	40
$x_{P.O.}$	0,9037	0,9030	0,85	0,8335	0,79	0,79	0,7433	0,740	0,6935	0,635	0,610
$y_{P.O.}$	0,9999	0,9990	0,999	0,9985	0,9983	0,9982	0,9980	0,9960	0,970	0,960	0,955
t_f (°C)	46	47,60	49,30	51	52,50	54,40	56,5	57,60	59,50	64,40	62,20
$x_{P.O.}$	0,5885	0,5350	0,490	0,4450	0,4035	0,350	0,310	0,28	0,255	0,2167	0,2117
$y_{P.O.}$	0,9435	0,940	0,925	0,9050	0,890	0,8585	0,8250	0,7935	0,7735	0,70	0,690
t_f (°C)	66,50	68,40	69,80	70	71,90	73,90	74,9	76,3	79,4	—	—
$x_{P.O.}$	0,145	0,1150	0,095	0,095	0,07	0,045	0,035	0,025	0,005	—	—
$y_{P.O.}$	0,59	0,5350	0,490	0,485	0,43	0,366	0,325	0,275	0,145	—	—

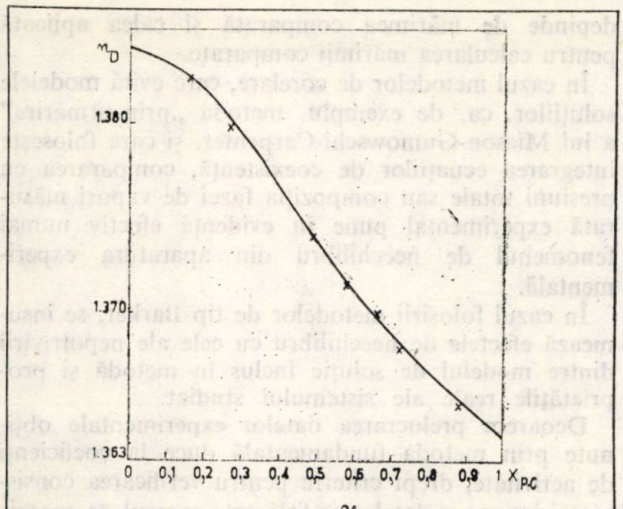


Fig. 2. Indici de refracție n_D^{25} funcție de $x_{P.O.}$ în sistemul propenoxid—*terț*-butanol.

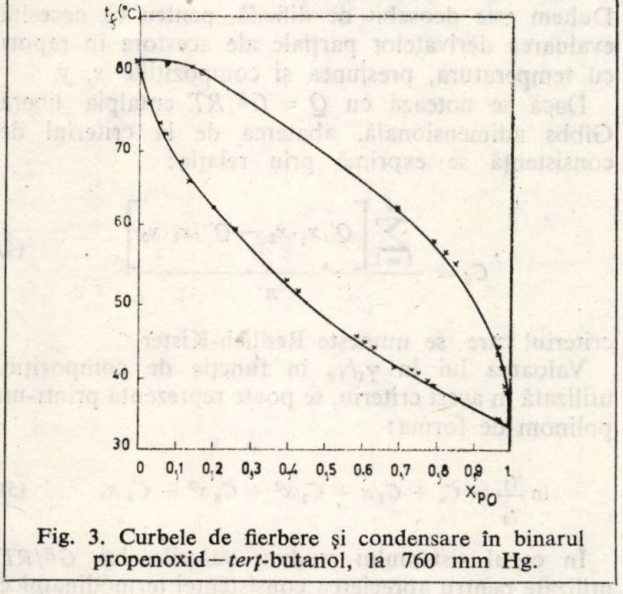


Fig. 3. Curbele de fierbere și condensare în binarul propenoxid—*terț*-butanol, la 760 mm Hg.

Din analiza acestor date se constată că sistemul propenoxid-*terț*-butanol este un sistem real cu semnificative abateri de la comportarea ideală.

Pe baza datelor experimentale obținute și utilizînd valorile constantelor fizice ale substanțelor pure, s-a procedat la calcularea coeficienților de activitate ai fazelor lichide ale celor doi componenți, utilizînd pentru faza de vapori, considerată reală, ecuația virială de stare extinsă pînă la al doilea coeficient virial.

Ecuația care permite calcularea coeficienților de activitate este:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i \cdot P}{x_i \cdot P_i^s} + \frac{(P-P_i)\left(B_{ii}-V_i^l\right)}{RT} + \frac{P\,\delta_{12}\,(1-y_i)^2}{RT} \quad (3)$$

Deoarece calculele sînt laborioase, s-a elaborat un program de calcul de tipul $P-T-x-y$, calculele fiind efectuate pe un calculator Felix C 512.

Programul apreciază inițial valorile B_{11}, B_{22}, B_{12}, δ_{12}, V_1^l, V_2^l, φ_1, φ_2 și, în final, valorile coeficienților de activitate γ_1, γ_2.

Trebuie precizat că, pentru faza lichidă, volumele de pe curba de saturație au fost calculate cu ajutorul ecuației Rackett modificată, iar presiunile de pe curba de saturație, P_i^s, ale celor doi componenți s-au calculat cu ajutorul ecuației Antoine, ale cărei constante sînt indicate în tabelele 1 și 2.

Deoarece în literatura de specialitate nu există valori experimentale ale coeficienților viriali în cazul celor două substanțe, pentru domeniul de temperatură și presiune pentru care s-au efectuat determinări experimentale, aceștia au fost calculați cu ajutorul ecuației empirice a lui Tsonopoulos. Pentru propenoxid, parametrii „*a*" și „*b*" din ecuația Tsonopoulos sînt zero, în timp ce pentru *terț*-butanol au valorile: $a = 0{,}0878$ și $b = 0{,}0508$.

Parametrii amestecului au fost calculați pe baza regulilor de amestecare indicate de P r a u s n i t z [4].

Pentru calcularea temperaturii critice Tc_{ij} se introduce parametrul ajustabil K_{ij}, care, după Prausnitz,

Tabelul 5

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE ÎN SISTEMUL PROPENOXID — *terț*-BUTANOL, LA $P = 760$ mm Hg

$x_{P.O.}$	B_{11}	B_{12}	δ_{12}	V_1^L	V_2^L	φ_1	φ_2	γ_1	γ_2
0,9037	−809,04	−992,73	1346,40	68,99	107,99	0,96805	0,95303	1,05793	1,94332
0,850	−797,55	−978,96	1278,74	68,06	108,23	0,96866	0,95446	1,07047	1,93915
0,790	−784,85	−963,74	1206,25	68,86	108,49	0,96933	0,95528	1,08857	1,93575
0,7435	−772,49	−948,94	1137,72	69,96	108,76	0,96998	0,95620	1,09560	1,93142
0,635	−746,70	−918,03	1001,58	69,49	109,36	0,970138	0,95525	1,09776	1,93691
0,5885	−741,32	−911,5	974,27	69,59	109,49	0,97167	0,95538	1,10898	1,92647
0,535	−724,25	−891,52	890,52	69,70	109,91	0,97260	0,95597	1,14935	1,91845
0,490	−713,45	−878,19	839,57	70,11	110,20	0,97321	0,95611	1,17314	1,91272
0,445	−702,92	−865,50	791,45	70,32	110,48	0,97384	0,95607	1,20142	1,82545
0,4035	−682,61	−841,23	702,98	70,14	111,06	0,97513	0,95603	1,31448	1,80054
0,350	−670,55	−826,77	653,12	71,01	111,42	0,97595	0,95607	1,34000	1,76888
0,310	−664,37	−819,37	628,36	71,15	111,61	0,97651	0,95504	1,38288	1,73152
0,280	−653,42	−806,85	587,67	71,40	111,94	0,97716	0,95630	1,40310	1,67972
0,255	−645,74	−794,64	549,46	71,05	112,28	0,97837	0,95546	1,41852	1,67937
0,2167	−617,67	−617,67	457,97	72,34	113,20	0,98045	0,95615	1,55673	1,63646
0,145	−608,40	−752,27	427,03	72,90	113,55	0,98166	0,95720	1,69312	1,62389
0,115	−601,71	−744,25	406,45	72,79	113,81	0,98216	0,95727	1,81013	1,61819
0,095	−591,90	−732,44	376,46	73,09	114,21	0,98353	0,95836	2,04243	1,60930
0,07	−582,80	−721,57	346,76	73.38	114,59	0,98460	0,95918	2,57522	1,05899
0,045	−578,34	−716,21	337,05	73,32	114,78	0,98528	0,9535	2,86253	1,0221

se calculează în raport cu volumele critice şi potenţialele de ionizare ale componenţilor puri ($I_{P.O.} = 9{,}81$ eV şi $I_{T.B.} = 9{,}92$ eV) [7]. Cum valoarea acestuia este 0,0083, în calcule s-a considerat ca bună aprecierea $K_{ij} = 0$.

În tabelul 5 sînt indicate valorile coeficienţilor de activitate obţinute din date experimentale. Coeficienţii de activitate, obţinuţi experimental, sînt reprezentaţi grafic în funcţie de fracţia molară a propenoxidului $x_{P.O.}$ în figura 4.

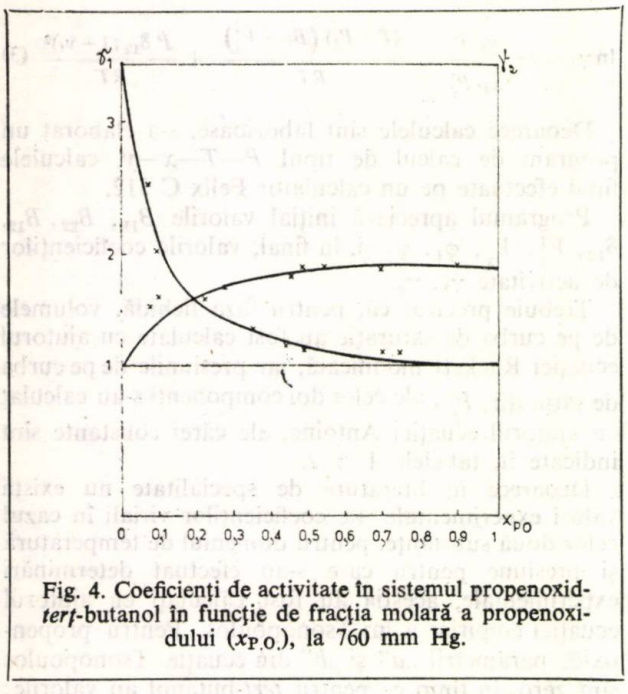


Fig. 4. Coeficienţi de activitate în sistemul propenoxid-*terţ*-butanol în funcţie de fracţia molară a propenoxidului ($x_{P.O.}$), la 760 mm Hg.

Pentru a se pune în evidenţă erorile incluse în datele experimentale, care sînt provocate de nerealizarea stării de echilibru în aparatura folosită, este necesar să se compare rezultatele experimentale directe sau mărimile calculate din date experimentale directe cu aceleaşi mărimi calculate cu ajutorul ecuaţiilor termodinamice. Această operaţie, care se numeşte verificarea consistenţei termodinamice a datelor experimentale, este posibilă numai în cazul în care există o supradeterminare a stării de echilibru pe baza informaţiilor experimentale, adică atunci cînd s-au măsurat compoziţiile ambelor faze la echilibru, presiunea şi temperatura.

Relaţiile ce exprimă egalitatea mărimilor comparate se numesc criterii de consistenţă termodinamică. Deşi, în principiu, toate criteriile de consistenţă sînt echivalente, semnificaţia abaterilor de la diferite criterii depinde de mărimea comparată şi calea aplicată pentru calcularea mărimii comparate.

În cazul metodelor de corelare, care evită modelele soluţiilor, ca, de exemplu, metoda „prin urmărire" a lui Micson-Gumowschi-Carpenter, şi care foloseşte integrarea ecuaţiilor de coexistenţă, compararea cu presiuni totale sau compoziţia fazei de vapori măsurată experimental pune în evidenţă efectiv numai fenomenul de neechilibru din aparatura experimentală.

În cazul folosirii metodelor de tip Barker, se însumează efectele de neechilibru cu cele ale nepotrivirii dintre modelul de soluţie inclus în metodă şi proprietăţile reale ale sistemului studiat.

Deoarece prelucrarea datelor experimentale obţinute prin metoda fundamentală duce la coeficienţi de activitate, drept criteriu pentru verificarea consistenţei interne a datelor se foloseşte excesul de energie liberă Gibbs.

Folosirea, pentru verificarea consistenţei termodinamice a datelor experimentale, a ecuaţiei Gibbs-Duhem este deosebit de dificilă, pentru că necesită evaluarea derivatelor parţiale ale acestora în raport cu temperatura, presiunea şi compoziţiile x, y.

Dacă se notează cu $Q = G^E/RT$ entalpia liberă Gibbs adimensională, abaterea de la criteriul de consistenţă se exprimă prin relaţia:

$$C_g = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left[Q'/x_1 \cdot x_2 - Q''/x_1 \cdot x_2\right]}{n} \qquad (4)$$

criteriul care se numeşte Redlich-Kister.

Valoarea lui $\ln \gamma_1/\gamma_2$ în funcţie de compoziţie, utilizată în acest criteriu, se poate reprezenta printr-un polinom de forma:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x_4 \qquad (5)$$

În cazul sistemului studiat, valorile lui G^E/RT utilizate pentru aprecierea consistenţei termodinamice sînt indicate în tabelul 6. Pe baza acestor valori, abaterea de la consistenţa Redlich — Kister are valoarea $1{,}9083 \cdot 10^{-3}$; se poate aprecia că în aceste condiţii datele experimentale sînt consistente.

Datele experimentale de echilibru sînt rareori disponibile pentru condiţiile particulare de temperatură, presiune compoziţie, necesare în problemele de proiectare. Din această cauză, datele experimentale se generalizează şi se corelează pe baza unor modele ale stării lichide. Astfel, pe baza modelului concentraţiilor uniforme, s-au elaborat ecuaţii de tip van Laar, Margules etc.; pe baza modelului care folo-

Tabelul 6

ENTALPIA LIBERĂ GIBBS ADIMENSIONALĂ ÎN FUNCŢIE DE FRACŢIA MOLARĂ A PROPENOXIDULUI ($x_{P.O.}$)

$x_{P.O.}$	0,9037	0,9030	0,850	0,8333	0,790	0,7435	0,740	0,6935	0,6350
G^E/RT	0,39837	0,29564	0,21320	0,16803	0,17921	0,14511	0,12428	0,12040	0,11632
$x_{P.O.}$	0,610	0,5883	0,5350	0,490	0,445	0,4035	0,350	0,310	0,310
G^E/RT	0,09434	0,08261	0,07157	0,04735	−0,0074	−0,00856	−0,01608	−0,07437	−0,09062
$x_{P.O.}$	0,280	0,255	0,2167	0,145	0,095	0,07	0,035	0,005	
G^E/RT	−0,2379	−0,2627	−0,2723	−0,2921	−0,31735	−0,33219	−0,38511	−0,39222	

seşte conceptul de concentraţie locală, s-a elaborat ecuaţia Wilson, iar prin introducerea unui parametru suplimentar în relaţia dintre concentraţiile locale şi cele analitice s-a elaborat ecuaţia N.R.T.L.

S-a procedat la corelarea şi generalizarea datelor experimentale pentru studiul sistemului propenoxid — *terţ*-butanol cu ecuaţiile de tip Margules, Wilson N.R.T.L. Parametrii ecuaţiei Margules sînt: $a_{12} = 0{,}4742$ şi $a_{21} = -1{,}3545$; ea redă abaterea de la criteriul de consistenţă Redlich-Kister în raport cu G^E/RT cu valoarea $7{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Ecuaţia Wilson, cu parametrii: $\lambda_{12} - \lambda_{11} = -760{,}67$ şi $\lambda_{21} - \lambda_{22} = 887{,}39$, redă abaterea de la criteriul Redlich-Kister cu o precizie de $1{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Ecuaţia N.R.T.L. cu cel de-al treilea parametru $\alpha = 0{,}2$ redă o abatere de la criteriul Redlich-Kister egală cu 0,55449, fapt pentru care nu poate fi utilizată în corelarea datelor experimentale în acest sistem.

În consecinţă, se consideră că cea mai bună ecuaţie pentru corelarea şi generalizarea datelor în sistemul propenoxid-*terţ*-butanol este ecuaţia Wilson.

Bibliografie

1. STOBAUGH, R., CALARCO, V. A., MORRIS, R. A. şi STROUD L. W., Hydrocarbon Processing, **52**, 1973, p. 99.
2. VOSTROKOVA, Y. şi KAMAROVA, T., Zh. Prikl. Khim., **47**, 1974, p. 568.
3. RAŞEEV, S. şi ISTRATI, S., „Constante fizice principale ale hidrocarburilor şi ale altor compuşi organici" .Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964.
4. PRAUSNITZ, Y. M. şi CHUEH, P. L., "Computer Calculations for High. Pressure Vapour-Liquid Equilibria", Prentice Hall, New York, 1968.
5. DANCIU, E. şi BRATU, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, 1978, p. 568.
6. VÎLCU, R. şi CENUŞE, Z., Revue Roumane de Chimie, **25**, 1980, p. 763.
7. KISER, R. W., „Mass Spectrometry and Its Application", Prentice Hall, New York, 1965.

Intrat în redacţie: 30.IX.1985

(Bibliografie, Articol Gros şi colob.: „Obţinerea neoacizilor din olefine prin reacţia Koch" — continuare de la p. 278)

69. ONOPCHENKO, A. şi SCHULZ, J. G. D., Brevet S.U.A. 3870734, 1975
70. JOHN, A. jr., Brevet S.U.A. 3036124, 1962
71. KOCH, H. şi MÖLLER, K. E., Brevet R.F.G. 1148990, 1963
72. KOCH, H. şi HUISKEN, W., Brevet R.F.G. 972291, 1959
73. PAULIS, B., MERKUS, H. G. şi CAMPEN, J. P., Brevet Anglia 1182519, 1970
74. MATSUHARA, M., Hokkaido Ritsu Kogyo Shikenyo Hokoku, 1968 (Pub. 1970) p. 92 (C.A. 74, 1971, 3294 n)
75. MATSUHARA, M., Hokkaido Ritsu Kogyo Shikenyo Hokoku, 1968 (Pub. 1970) p. 102 (C.A. 74, 1971, 3292 k)
76. MATSUHARA, M., Hokkaido Ritsu Kogyo Shikenyo Hokoku, 1968 (Pub. 1970) p. 111 (C.A. 74, 1971, 3291 g)
77. ROMING, CH. Jr. şi TOWAKO, N. J., Brevet S.U.A. 3068256, 1962
78. * * * SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, N. V., Brevet Anglia 883142, 1961
79. * * * SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, N. V., Brevet Franţa 1252675, 1960
80. * * * SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, N.V., Brevet Anglia 873738, 1961
81. * * * SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, N. V., Brevet Franţa 1269121, 1961
82. SUMERFORD, S. D., ELLERG, H. G. şi LOCHMAN, R. C., Brevet Franţa 1377834, 1964
83. * * * CONTINENTAL OIL COMPANY, Brevet Anglia 946327, 1964
84. KOCH, H. şi MÖLLER, K. E., Brevet R.F.G. 1095802, 1958
85. FORD, T. A., JACOBSON, H. W. şi GREW, F. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948 p. 3793
86. PAWLENKO, S., Brevet R.F.G. 1211621, 1966
87. KOCH, H. şi MÖLLER, K. E., Brevet R.F.G. 1064941, 1960
88. FRIEDMAN, B. S. şi COTTON, S. M., Brevet S.U.A. 3052698, 1962
89. FRIEDMAN, B. S. şi COTTON, S. M., Brevet S.U.A. 3005846, 1959
90. STOUTHAMER, B. şi KWANTES, A., Brevet Anglia 1167116, 1969
91. KWANTES, A. şi STOUTHAMER, B., Brevet Anglia 1174209, 1969
92. STOUTHAMER, B. şi KWANTES, A., Brevet R.F.G. 1924151, 1969
93. MILLER, E. J. şi MAIS, A., Brevet Franţa 1477330, 1967
94. HAAF, W., Chem. Ber., **99**, 1966, p. 1149
95. ROHLFFS, G. şi PAWLENKO, S., Brevet S.U.A. 3099687, 1963
96. VAN DAM, J. şi VAALE, M. J., Chim. Ind. Paris, **90**, 1963, p. 511
97. * * * Chem. Eng., 1963, p. 77
98. * * * Hydrocarbon Processing, **59**, 1979, p. 198

Intrat în redacţie: 27.V.1985

MIGUEL PARAIRA
MARTA CALVET CORNET

Studiul tiocianaţilor metalici complecşi ai hexatiocianoferatului (III) de fier (III), tetratiocianoxovanadatului (IV) de potasiu şi ai hexatiocianomolibdatului (III) de potasiu ca fază staţionară în cromatografia de gaze

C.Z.: 547.491.3-386

În această lucrare, se studiază comportamentul diferiţilor solvenţi nepolari şi polari în coloanele cromatografice conţinînd tiocianaţi metalici complecşi ca fază staţionară.

This paper presents the behaviour of different non-polar solvents in the chromatographic columns containing complex metalthiocyanates as stationary phase.

В этой работе изучается поведение различных неполярных и полярных растворителей в хроматографических колоннах, содержащих комплексные металлические тиоцианаты в качестве стационарной фазы.

Ca şi tetratiocianocobaltatul (II) de potasiu [1] şi [2], complecşii studiaţi în această lucrare, şi anume: tetratiocianoxovanadatul (IV) de potasiu, hexatiocianomolibdatul (III) de potasiu şi hexatiocianoferatul (III) de fier (III) prezintă un comportament selectiv faţă de solvenţii polari sau nepolari, solubilitatea lor în aceşti solvenţi fiind cu atît mai mare cu cît polaritatea lor este mai mare. De aceea s-a studiat comportamentul lor ca faze staţionare în cromatografia de gaze, pentru a observa cum se comportă diferiţii solvenţi organici în fază de vapori, traversînd coloane care conţin complecşii menţionaţi ca faze staţionare.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

a. Prepararea complecşilor

1. *Prepararea complexului hexatiocianoferat (III) de fier (III)*

Se triturează intim într-un mojar clorură de fier (III) şi tiocianat de potasiu în raport stoichiometric molar 1:3, pentru a ajunge la hexacianotiocianoferatul (III) de fier (III). Apare imediat coloraţia roşie intensă caracteristică produsului. Se extrage cu etanol sau cu eter etilic şi apoi se evaporă solventul cu o lampă de infraroşu. Se obţine un reziduu cristalin de culoare roşu foarte închis, aproape negru.

MIGUEL PARAIRA şi MARTA CALVET CORNET Şcoala Superioară de Ingineri de Telecomunicaţie. Universitatea Politehnică — Barcelona — Spania.

2. *Prepararea complexului hexatiocianomolibdat (III) de potasiu*

Complexul de molibden a fost preparat printr-o nouă tehnică bazată pe reducerea molibdaţilor în mediu clorhidric cu clorură de staniu (II) propusă de T a n a n a e v şi P a n c h e n k o [3]. În aceasta, molibdaţii sînt reduşi în fază solidă, utilizînd acidul oxalic ca reducător.

Se triturează intim într-un mojar 2,47 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, 8,16 g de tiocianat de potasiu şi 4,32 g de acid oxalic. Sistemul iniţial alb evoluează în 1 sau 2 min, dînd naştere complexului de culoare roşie intensă. Produsul se extrage apoi în etanol absolut, se filtrează sub vid printr-o pîlnie Büchner şi se evaporă filtratul cu o lampă de infraroşu. Pulberea roşie închisă care se obţine este foarte higroscopică şi trebuie uscată sub vid, pe gel de silice.

Reacţia de obţinere este următoarea:

$$2\ Mo_7O_{24}^{6-} + 84\ SCN^- + 96\ H^+ + 21\ C_2O_4^{2-} \rightarrow$$

$$\rightarrow 14\ Mo(SCN)_6^{3-} + 48\ H_2O + 42\ CO_2$$

3. *Prepararea complexului tetratiocianoxovanadat (IV) de potasiu*

Se triturează intim într-un mojar de porţelan cantităţi stoichiometrice de oxisulfat de vanadiu (IX) şi de tiocianat de potasiu după ecuaţia:

$$VOSO_4 + 4\ KSCN \rightarrow K_2[VO(SCN)_4] + K_2SO_4$$

Produsul albastru închis obţinut este extras cu etanol absolut, se filtrează sub vid printr-o pîlnie Büchner şi apoi se evaporă încet alcoolul cu o lampă de infraroşu.

Pulberea albastră închis obținută după triturarea reziduului este un produs foarte higroscopic, care trebuie uscat sub vid pe gel de silice și păstrat în atmosferă anhidră.

b. Umplerea coloanei

Coloana cromatografică adoptată după mai multe încercări conține 15 g Cromosorb P, utilizat ca suport, și 3 g din complexul corespunzător ca fază staționară.

II. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru studiul comportamentului cromatografic al unor substanțe organice cu funcțiuni foarte variate în prezența complecșilor respectivi, se injectează volume cunoscute din acestea în coloana cromatografică, ce conține complexul corespunzător ca fază staționară și se lucrează în diferite condiții (temperatură, flux etc.). După înregistrarea cromatogramei se determină distanța de retenție a fiecăruia dintre ele și, prin intermediul acestor distanțe, volumele de retenție. Substanțele studiate sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Apă	
Hidrocarburi	*Compuși heterociclici*
Hexan	Tetrahidrofuran
Heptan	Tiofen
Benzen	*Derivați halogenați*
Toluen	Cloroform
m-Xilen	Tetraclorură de carbon
Alcooli	Bromoform
Metanol	Sulfură de carbon
Etanol	*Esteri*
i-Butanol	Acetat de metil
terț-Butanol	Acetat de etil
Butanol-1	Acetat de butil
Pentanol-1	*Amine*
i-Pentanol	Anilină
Eteri	
Eter *n*-butilic	

După ce s-au calculat volumele de retenție a substanțelor menționate anterior și pentru a obține din aceste date un raport sau o diferență de retenție a compușilor polari și nepolari la diferite temperaturi de lucru, s-au studiat rapoartele între logaritmul volumului de retenție aparent și inversul temperaturii absolute obținînd datele grupate în tabelele 2—4 și rezumate grafic în figura 1. Rezultatele obținute scot în evidență trei aspecte principale, și anume:

a) linia dreaptă a apei în zona care corespunde retenției maxime;

b) compușii polari sînt situați într-o zonă de valori de retenție intermediare;

c) compușii nepolari prezintă o retenție aproape nulă și apar în partea inferioară a graficului.

Datele experimentale prezentate scot în evidență un raport strîns între retenție și polaritate, ce se confirmă studiind raportul existent între volumele de retenție a substanțelor și constantele lor dielectrice; volumul de retenție crește odată cu creșterea constantei dielectrice (tabelul 5).

Polaritatea ridicată a moleculei de apă, superioară tuturor substanțelor studiate, se traduce printr-o retenție maximă a acesteia.

Tabelul 2

COMPLEXUL $K_3[Fe(SCN)_6]$

Substanța	Temperatura	Volumul de retenție	$\log V_R$	$\frac{10^4}{T}$
Heptan	75	54,9	1,74	28,7
	100	44,6	1,65	26,8
	125	33,11	1,52	25,1
Hexan	75	39,81	1,60	28,7
	100	32,35	1,51	26,8
	125	23,98	1,38	25,1
Benzen	75	48,97	1,69	28,7
	100	39,81	1,60	26,8
	125	29,51	1,47	25,1
Toluen	75	57,54	1,76	28,7
	100	46,77	1,67	26,8
	125	34,67	1,54	25,1
m-Xilen	75	79,43	1,90	28,7
	100	64,56	1,81	26,8
	125	47,86	1,68	25,1
Tetraclorură de carbon	75	58,88	1,77	28,7
	100	47,86	1,68	26,8
	125	35,48	1,55	25,1
Sulfură de carbon	75	83,17	1,92	28,7
	100	67,60	1,83	26,8
	125	50,11	1,70	25,1
Cloroform	75	38,90	1,59	28,7
	100	31,62	1,50	26,8
	125	23,44	1,37	25,1
Bromoform	75	141,25	2,15	28,7
	100	91,20	1,96	26,8
	125	67,60	1,83	25,1
Tiofen	75	58,88	1,77	28,7
	100	47,86	1,68	26,8
	125	35,48	1,55	25,1
Apă	75	891,25	2,95	28,7
	100	724,43	2,86	26,8
	125	537,03	2,73	25,1
Metanol	75	147,91	2,17	28,7
	100	120,22	2,08	26,8
	125	89,12	1,95	25,1
Etanol	75	131,82	2,12	28,7
	100	107,15	2,03	26,8
	125	79,43	1,90	25,1
Acetat de etil	75	275,42	2,44	28,7
	100	223,87	2,35	26,8
	125	165,95	2,22	25,1

III. CONCLUZII

Urmărind comportamentul diverselor substanțe încercate din coloana care conține complecșii citați, se pot trage următoarele concluzii:

— Substanțele nepolare, ca hidrocarburile, derivați halogenați și derivații cu sulf, cu constanta dielectrică scăzută, sînt foarte puțin reținute, fapt indicînd că forțele de repartiție sau de interacțiune chimică dintre compusul eluat și faza staționară sînt slabe, permițînd trecerea lor rapidă prin coloană și, în consecință, retenția lor slabă.

— Substanțele polare studiate, ca alcoolii, eterii etc., cu constanta dielectrică ridicată, prezintă o retenție superioară celei a compușilor nepolari.

— Retenția pe care o prezintă apa este superioară celei a tuturor substanțelor încercate, indiferent de temperatura de lucru.

Tabelul 3

COMPLEXUL $K_3[Mo(SCN)_6]$

Substanţa	Temperatura	Volumul de retenţie	log V_R	$\frac{10^4}{T}$
	75	123,02	2,09	28,7
Toluen	100	79,2	1,89	26,8
	125	66	1,81	25,1
	75	79,43	1,9	28,7
Tetraclorură de carbon	100	70,4	1,84	26,8
	125	57,2	1,75	25,1
	75	70,79	1,85	28,7
Hexan	100	70,4	1,84	26,8
	125	59,4	1,77	25,1
	75	75,85	1,88	28,7
Heptan	100	70,4	1,84	26,8
	125	61,6	1,78	25,1
	75	501,18	2,7	28,7
terţ-Butanol	100	96,8	1,98	26,8
	125	68,2	1,83	25,1
	75	199,52	2,3	28,7
Tetrahidrofuran	100	92,4	1,96	26,8
	125	70,4	1,84	25,1
	75	125,89	2,1	28,7
Bromoform	100	92,4	1,96	26,8
	125	77	1,88	25,1
	75	501,18	2,7	28,7
Metanol	100	325,6	2,51	26,8
	125	176	2,24	25,1
	75	93,32	1,97	28,7
Acetat de etil	100	88	1,94	26,8
	125	79,2	1,89	25,1
	75	194,98	2,29	28,7
Acetat de butil	100	176	2,24	26,8
	125	145,2	2,16	25,1
	75	251,18	2,4	28,7
Butanol-1	100	167,2	2,22	26,8
	125	88	1,94	25,1
	75	154,88	2,19	28,7
Izobutanol	100	127,6	2,10	26,8
	125	92,4	1,96	25,1
	75	64,6	1,81	28,7
Benzen	100	66	1,82	26,8
	125	66	1,82	25,1
	75	398,1	2,6	28,7
m-Xilen	100	105,6	2,02	26,8
	125	88	1,94	25,1

Tabelul 5

Substanţa	Volumul de retenţie			Constanta dielectrică	Momentul de dipol
	$Fe(SCN)_6^{-3}$	$Mo(SCN)_6^{-3}$	$VO(SCN)_4^{-2}$		
Hexan	32,35	70,4	51	1,890	0
Tetraclorură de carbon	47,86	70,4	48	2,238	0
Benzen	39,81	66	57	2,284	0
Toluen	46,77	79,2	66	2,438	0,36
Xilen	64,56	105,6	—	2,568	0,62
Etanol	107,15	—	151,35	24,30	1,69
Metanol	120,22	325,6	151,35	33,62	1,70
Apă	724,43	—	828	80,37	1,87

Tabelul 4

COMPLEXUL $K_3[VO(SCN)_4]$

Substanţa	Temperatura	Volumul retenţie	log V_R	$\frac{10^4}{T}$
	75	48	1,68	28,7
Tetraclorură de carbon	100	48	1,68	26,8
	125	45	1,65	25,1
	75	51	1,70	28,7
Cloroform	100	48,97	1,69	26,8
	125	45	1,65	25,1
	75	114	2,05	28,7
Bromoform	100	75	1,87	26,8
	125	63	1,79	25,1
	75	42	1,62	28,7
Sulfură de carbon	100	45	1,65	26,8
	125	45	1,65	25,1
	75	69,18	1,84	28,7
Toluen	100	66	1,81	26,8
	125	60	1,77	25,1
	75	45	1,65	28,7
Hexan	100	51	1,70	26,8
	125	52,48	1,72	25,1
	75	54	1,73	28,7
Heptan	100	54	1,73	26,8
	125	46	1,66	25,1
	75	426,57	2,63	28,7
i-Butanol	100	174	2,24	26,8
	125	207	2,31	25,1
	75	66	1,81	28,7
terţ-Butanol	100	102	2,00	26,8
	125	114	2,05	25,1
	75	60,25	1,78	28.7
Benzen	100	57	1,75	26,8
	125	51	1,70	25,1
	75	111	2,04	28,7
m-Xilen	100	120	2,07	26,8
	125	84	1,92	25,1
	75	630,95	2,8	28,7
Tetrahidrofuran	100	114	2,05	26,8
	125	75	1,87	25,1
	75	147	2,16	28,7
Acetat de metil	100	87	1,93	26,8
	125	54	1,73	25,1
	75	39	1,59	28,7
Pentanol-1	100			26,8
	125	120	2,98	25,1
	75	48	1.68	28,7
Tiofen	100	54	1,73	26,8
	125	48	1,68	25,1
	75	171	2,23	28,7
Metanol	100	151,35	2,18	26,8
	125	138	2,13	25,1
	75	195	2,29	28,7
Etanol	100	151,35	2,18	26,8
	125	102	2	25,1
	75	316,22	2,5	28,7
Acetat de etil	100	180	2,25	26,8
	125	102	2	25,1

Bibliografie

1. BUSCAROUS, F. şi PARAIRA, Anal. Chim. Acta. **37**, 1967, p. 490.
2. BUSCAROUS, F. şi PARAIRA, M. Información de Quimica Analitica, **23**, 1966, p. 127.
3. TANANAEV, W. A. şi PANCHENKO. G. A. **24**, 1930, p. 566.

Intrat în redacţie: 28.XI.1984

LAURENŢIU FILIPESCU
ANA ZAHARIA
AURELIA MEGHEA
CORNEL BECHERESCU
DAN BRAŞOVEANU

Proprietăţile structurale şi rezistenţa mecanică a ureei granulate

C.Z.: 661.717.5

Rezistenţa mecanică a granulelor de uree este conferită de dimensiunea, forma şi gradul de împachetare a cristalelor în agregatul policristalin, precum şi de porozitatea şi distribuţia dimensiunii porilor. Modificările structurii microcristaline, induse de tehnologia de granulare (viteza de răcire a granulelor), de prezenţa agenţilor de complexare şi a agenţilor de nucleaţie, au fost interpretate pe baza spectrelor în IR şi a difractogramelor de raze X. Datele experimentale privind rezistenţa mecanică a granulelor, corelate cu datele asupra microstructurii cristaline a probelor, au sugerat căile de îmbunătăţire a proprietăţilor de depozitare, transport şi manipulare a ureei granulate.

The mechanical strength of the urea particles is given by the dimension, form and degree of wrapping in the polycrystalline aggregate and by the porosity and the distribution of the pores dimensions. The modification of the microcrystalline structure induced by the granulation technology (cooling rate of the granules), by the presence of complexing and nucleating agents were studied by means of the IR spectra and of the X-ray diffractograms. The experimental data regarding the mechanical strength of the granules correlated with the data regarding the crystalline microstructure of the samples suggested the ways of improving the conditions of storage, transportation and handling properties of the granulated urea.

Механическая прочность гранул мочевины придана размером, формой и степенью упаковки кристаллов в поликристаллическом агрегате, а также пористостью и распределением пор по размерам. Модификация микрокристаллической структуры, вызванная технологией гранулирования (скорость охлаждения гранул), присутствием агентов комплексования и агентов нуклеации интерпретировалась на основе ИК спектров и дифрактограмм рентгеновских лучей. Экспериментальные данные по механической прочности гранул, корелиррованные с данными по кристаллической микроструктуре образцов подсказали способы улучшения свойств хранения, транспортировки и манипулирования

Granulele îngrăşămintelor minerale sînt agregate policristaline, a căror rezistenţă mecanică depinde de factori controlabili în limite restrînse, indiferent de tehnologia de granulare. În principiu, rezistenţa mecanică este conferită de dimensiunea, forma şi gradul de împachetare a cristalelor, pe de o parte, şi de fracţia de goluri, respectiv distribuţia dimensiunii porilor, pe de altă parte. Încercările de modificare a microstructurii granulelor s-au realizat atît la scară de laborator, cît şi la scară industrială, prin una din următoarele căi [1]:

— introducerea agenţilor complecsanţi (soluţiile solide sau combinaţiile chimice formate cu substanţa de bază au o altă structură cristalină);

— introducerea agenţilor de nucleaţie (schimbarea raportului dintre viteza de nucleaţie şi viteza de creştere a cristalelor determină modificarea microstructurii agregatului policristalin);

— adoptarea unei viteze optime de răcire a topiturii (în scopul modificării dimensiunii şi formei cristalelor).

Corelarea rezistenţei mecanice a granulelor cu mărimea factorilor externi menţionaţi este departe de a fi satisfăcătoare. Dependenţa rezistenţei mecanice de microstructura granulelor [2] şi de dimensiunea cristalitelor [3] este argumentată de date experimentale insuficient de precise.

În această lucrare, datele obţinute prin spectroscopia în IR sînt utilizate pentru aprecierea gradului de simetrie şi a omogenităţii ansamblului microcristalin al granulelor de uree, respectiv al granulelor de uree—fosfaţi (polifosfaţi) de amoniu. Între modificările microstructurale generate de tehnologia de granulare şi rezistenţa mecanică a granulelor există o concordanţă calitativă.

Dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, dr. ing. ANA ZAHARIA, dr. chim. AURELIA MEGHEA şi ing. DAN BRAŞOVEANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. CORNEL BECHERESCU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice — Craiova.

Partea experimentală

Granularea ureei şi a amestecurilor uree fosfat de amoniu, în prezenţa şi în absenţa agenţilor de nucleaţie, a fost realizată la scară de laborator prin dispersarea picăturilor de topitură în ulei mineral răcit la temperatura de 15°C. Căderea liberă a granulelor pe o distanţă de 2 000 mm a fost suficientă pentru a asigura solidificarea şi răcirea granulelor colectate la baza coloanei.

Agenţi complecsanţi au fost polifosfaţii de amoniu, generaţi la temperatura topiturii prin reacţia dintre uree şi fosfatul mono- şi diamoniacal [4].

Agenţii de nucleaţie aleşi au fost SiO_2 şi $CaCO_3$. Deşi între celulele cristaline ale ureei şi ale agenţilor de nucleaţie nu există similitudini geometrice, efectul scontat asupra procesului de nucleaţie se datoreşte adsorbţiei ionilor sau moleculelor la suprafaţa solidului dispersat în topitură.

O singură viteză de răcire a fost suficientă pentru obţinerea datelor semnificative privind rezistenţa mecanică a granulelor, respectiv modificarea microstructurii acestora.

Rezistenţa mecanică la compresiune a granulelor, efectuată printr-o metodă standardizată [1], a fost exprimată în kgf/granulă.

Spectrele în IR ale probelor pastilate în KBr au fost înregistrate pe un spectrograf Carl Zeiss IR 75, în domeniul de frecvenţe 700—4 600 cm^{-1}.

Difractogramele au fost efectuate pe un difractometru Philips PW 1140/90.

Măsurătorile experimentale au fost efectuate pe două categorii de granule: granule răcite în ulei şi granule răcite în aer (uree pură granulată în turn). În plus, un set de determinări (cu excepţia rezistenţei mecanice) a evidenţiat caracteristicile ureei tehnice cristalizate din soluţii apoase.

Rezultate şi discuţii

Rezistenţa mecanică a fiecărui sortiment de granule a fost caracterizată prin trei mărimi:

— media, a:

$$a = \frac{1}{R}\sum_{r=1}^{r=R} x_r \qquad (1)$$

unde R este numărul de granule testate ($R = 50$), iar $x_r = \ln F_r$, F_r fiind rezistenţa mecanică a granulei r,

— varianţa, b:

$$b = \frac{1}{R-1}\sum_{r=1}^{r=R}(x_r - a)^2 \qquad (2)$$

— semiintervalul de încredere al mediei, c:

$$c = t_{st}\sqrt{b/R} \qquad (3)$$

unde t_{st} este factorul Student, $t_{st} = f(P)$, P fiind nivelul de încredere scontat. Pentru $P = 95\%$ şi un număr al gradelor de libertate:

$$v = R - 1 = 50 - 1 = 49 \qquad (4)$$

se găseşte din tabele [5] $t_{st} = 2{,}01$.

Introducînd relaţiile modificate de calcul:

$$a = \ln(0{,}02\,S_1) \qquad (5)$$

$$b = [S_2\,(50/S_1)^2 - 1]/49 \qquad (6)$$

unde:

$$S_1 = \sum_{r=1}^{r=R} F_r \qquad (7)$$

$$S_2 = \sum_{r=1}^{r=R} F_r^2 \qquad (8)$$

pe baza datelor experimentale se calculează cele trei mărimi caracteristice ale granulelor fiecărui sortiment de uree condiţionată.

Intervalul de variaţie a rezistenţelor mecanice (rezistenţa mecanică a fiecărei granule se găseşte în acest interval cu o probabilitate de 95%) Δ este definit de relaţia:

$$\Delta = a \pm c \qquad (9)$$

În tabelul 1, datele experimentale, prelucrate statistic după modelul prezentat, confirmă diferenţele semnificative dintre rezistenţele mecanice ale sortimentelor de uree testate.

Prezenţa agenţilor de nucleaţie şi, în special, viteza de răcire, ca factori de mărire a rezistenţei mecanice, acţionează în mod cert numai asupra microstructurii granulei, întrucît compoziţia globală a substanţei cristalizate rămîne constantă (nici unul dintre componenţii solubili nu reacţionează cu SiO_2).

Tabelul 1

REZISTENŢA MECANICĂ A GRANULELOR DE UREE (FRACŢIUNEA +2—3 mm)

Poba nr.	Agentul de complecsare		Agentul de complexare		a	b	c	Intervalul de variaţie a rezistenţei mecanice, kgf/granulă
	natura	concentraţia, %	natura	concentraţia, %				
1. *	—	—	—	—	0,097	1,214	0,078	1,10±0,228
2. *	—	—	—	—	0,148	0,272	0,046	1,16±0,220
3. **	—	—	—	—	0,779	1,531	0,111	2,20±0,233
4. **	—	—	SiO_2	1	0,937	1,134	0,096	2,56±0,231
5. **	$NH_4H_2PO_4$	5	—	—	0,238	0,484	0,062	1,22±0,221
6. **	$(NH_4)_2HPO_4$	6	—	—	0,353	1,457	0,109	1,42±0,232
7. **	$NH_4H_2PO_4$	5	SiO_2	1	0,913	1,003	0,090	1,86±0,222
8. **	$(NH_4)_2HPO_4$	6	SiO_2	1	0,623	0,579	0,069	2,50±0,229

Obs.: * Probe granulate în aer; * * Probe granulate în ulei.

Spectrele în IR. În toate probele de uree pură, cristalizată din topitură cu viteză variabilă (granularea în aer, respectiv granularea în ulei) sau din soluţii apoase, se regăsesc benzile caracteristice vibraţiilor de grup ale legăturilor din molecula ureei: NH_2, CO, CN. Astfel, în domeniul 3 300—3 400 cm^{-1} apar clar rezolvate două benzi atribuite vibraţiilor antisimetrice ($\nu^a_{NH_2}$) şi simetrice ($\nu^s_{NH_2}$) ale grupării amino primare. Aceste vibraţii de valenţă sînt asociate cu vibraţiile de deformare δ_{NH_2} de la 1610—1630 şi 1160 cm^{-1}. La 1 680 cm^{-1} este prezentă banda caracteristică grupării carbonil ($\nu_{C=O}$), iar la 1 470 cm^{-1} vibraţia de valenţă a legăturii C—N (ν_{C-N}). Compararea probelor preparate din cele trei sortimente de uree — uree granulată în ulei, uree granulată în aer şi uree cristalizată din soluţie — indică apariţia tuturor acestor benzi, cu mici modificări de poziţie (tabelul 2), dar cu variaţii importante în intensitate (fig. 1 şi tabelul 3). Astfel, intensitatea cea mai mică a benzilor apare la ureea cristalizată din soluţie, iar benzile cele mai intense şi mai clar rezolvate apar la ureea granulată în ulei. Variaţia în intensitate a benzilor caracteristice poate fi interpelată prin creşterea probabilităţii de tranziţie a moleculelor dintr-o stare de vibraţie în alta, în urma creşterii uniformităţii dimensiunii particulelor şi a gradului de simetrie a reţelei cristaline (absenţa concreşterilor cristaline, cristale normal dezvoltate pe toate axele, reducerea numărului de dislocaţii sau defecte de reţea).

Tabelul 2

FRECVENŢELE CARACTERISTICE ÎN SPECTRUL ÎN IR, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}

Uree p.a.	Uree granulată în ulei	Uree tehnică granulată în aer	Atribuiri
3 450 *i*	3 420 *fi*	3 440 *fi*	$\nu^a_{NH_2}$
3 320 *i*	3 320 *fi*	3 350 *fi*	$\nu^s_{NH_2}$
1 680 *i*	1 680 *fi*	1 690 *fi*	$\nu_{C=O}$
1 630 *i*	1 630 *fi*	1 630 *fi*	δ_{NH_2}
1 610 *i*	1 610 *fi*	1 605 *fi*	
1 470 *i*	1 460 *fi*	1 470 *fi*	ν_{C-N}
1 160 *m*	1 160 *m*	1 160 *m*	δ_{NH_2}

Intensitatea redusă a benzilor în spectrul probei de uree p.a. cristalizată din soluţie apoasă este rezultatul absenţei impurităţilor (nucleelor), adică a substratului de ordonare a reţelei cristaline.

Ipoteza corelării caracteristicilor structurale ale reţelei cristaline cu intensitatea benzilor de absorbţie în IR este susţinută de studierea sistematică a efectelor complecsanţilor (fosfat monoamoniacal şi fosfat

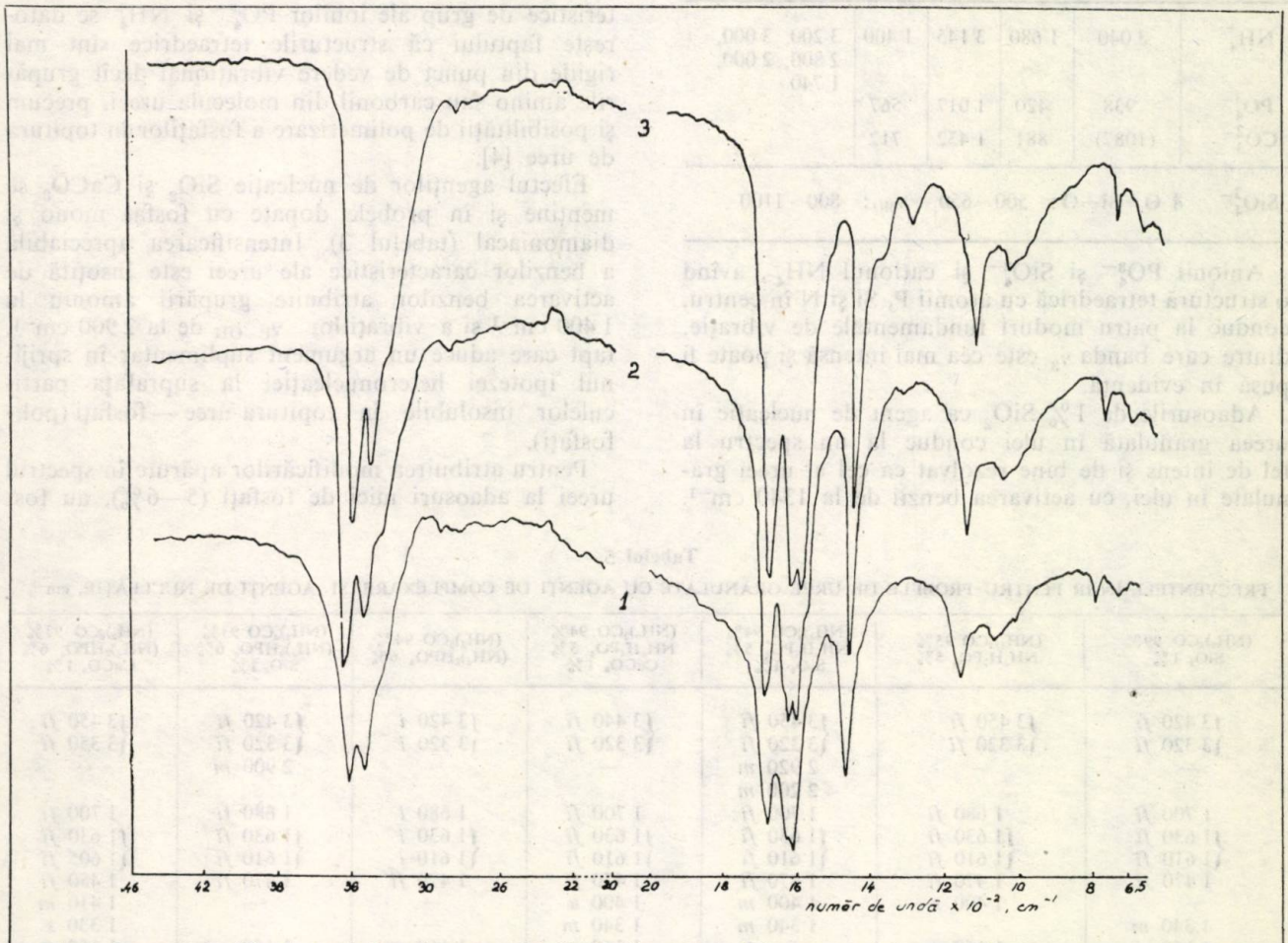


Fig. 1. Spectrele în IR ale probelor de uree cristalizată din soluţie (*1*), granulată în aer (*2*) şi granulată în ulei (*3*).

Tabelul 3

INTENSITATEA LINIILOR IR ALE PROBELOR DE UREE ŞI UREE–FOSFAŢI DE AMONIU

Proba nr.	Agentul de complexare	Agentul de nucleaţie	Intensitatea liniilor IR (valori relative)			
			I_{NH_2}	I_{CO}	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{NH_2}$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{CO}$
1 *	—	—	7	7,3	1,0	1
2 **	—	—	8,6	9,6	1,22	1,31
3 ***	—	—	12	12	1,71	1,64
4 ***	—	1% SiO_2	12,1	11,6	1,73	1,59
5 ***	5% $NH_4H_2PO_4$	—	9,6	9,1	1,37	1,24
6 ***	6% $(NH_4)_2HPO_4$	—	6,5	7,2	0,93	0,98
7 ***	5% $NH_4H_2PO_4$	1% SiO_2	12,1	11	1,73	1,50
8 ***	6% $(NH_4)_2HPO_4$	1% SiO_2	8,9	9,3	1,27	1,27
9 ***	5% $NH_4H_2PO_4$	1% $CaCO_3$	10,5	10,7	1,50	1,46

* Probe cristalizate din soluţie; * * Probe granulate în aer; * * * Probe granulate în ulei.

diamoniacal) şi al agenţilor de nucleaţie (bioxid de siliciu şi carbonat de calciu) asupra benzilor caracteristice ale ureei.

În tabelul 4 sînt prezentate principalele frecvenţe caracteristice de grup ale adaosurilor testate.

Tabelul 4

FRECVENŢELE CARACTERISTICE DE GRUP ν, cm^{-1}

Ionul	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	Benzi de combinaţie
NH_4^+	3 040	1 680	3 145	1 400	3 200, 3 000, 2 800, 2 000, 1 740
PO_4^{3-}	938	420	1 017	567	
CO_3^{2-}	(1087)	881	1 432	712	

SiO_4^{3-} δ O–Si–O: 500–650 ν_{SiO}: 800–1100

Anionii PO_4^{3-} şi SiO_4^{3-} şi cationul NH_4^+, avînd o structură tetraedrică cu atomii P, Si şi N în centru, conduc la patru moduri fundamentale de vibraţie, dintre care banda ν_3 este cea mai intensă şi poate fi pusă în evidenţă.

Adaosurile de 1% SiO_2 ca agent de nucleaţie în ureea granulată în ulei conduc la un spectru la fel de intens şi de bine rezolvat ca cel al ureei granulate în ulei, cu activarea benzii de la 1340 cm^{-1}. Ordonarea reţelei cristaline a ureei poate fi interpretată în acest caz şi prin heteronucleaţia la suprafaţa particulelor de SiO_2.

În probele de uree dopate cu $NH_4H_2PO_4$ şi $(NH_4)_2HPO_4$ (tabelul 5) nu au fost decelate vibraţiile caracteristice de grup ale ionilor NH_4^+ şi PO_4^{3-}, însă au fost observate spectre de intensitate diferită (tabelul 3).

Intensitatea mai redusă a benzilor caracteristice ureei este efectul deteriorării simetriei reţelei cristaline a ureei în urma înglobării fosfaţilor sau a polifosfaţilor de amoniu. Absenţa vibraţiilor caracteristice de grup ale ionilor PO_4^{3-} şi NH_4^+ se datoreşte faptului că structurile tetraedrice sînt mai rigide din punct de vedere vibraţional decît grupările amino sau carbonil din molecula ureei, precum şi posibilităţii de polimerizare a fosfaţilor în topitura de uree [4].

Efectul agenţilor de nucleaţie SiO_2 şi $CaCO_3$ se menţine şi în probele dopate cu fosfat mono şi diamoniacal (tabelul 3). Intensificarea apreciabilă a benzilor caracteristice ale ureei este însoţită de activarea benzilor atribuite grupării amoniu la 1 400 cm^{-1} şi a vibraţiilor ν_{P-OH} de la 2 900 cm^{-1}, fapt care aduce un argument suplimentar în sprijinul ipotezei heteronucleaţiei la suprafaţa particulelor insolubile în topitura uree — fosfaţi (polifosfaţi).

Pentru atribuirea modificărilor apărute în spectrul ureei la adaosuri mici de fosfaţi (5—6%), au fost

Tabelul 5

FRECVENŢELE ÎN IR PENTRU PROBELE DE UREE GRANULATE CU AGENŢI DE COMPLEXARE ŞI AGENŢI DE NUCLEAŢIE, cm^{-1}

$(NH_2)_2CO$ 99% SiO_2 1%	$(NH_2)_2CO$ 95% $NH_4H_2PO_4$ 5%	$(NH_2)_2CO$ 94% $NH_4H_2PO_4$ 5% SiO_2 1%	$(NH_2)_2CO$ 94% $NH_4H_2PO_4$ 5% $CaCO_3$ 1%	$(NH_2)_2CO$ 94% $(NH_4)_2HPO_4$ 6%	$(NH_2)_2CO$ 93% $(NH_4)_2HPO_4$ 6% SiO_2 1%	$(NH_2)_2CO$ 93% $(NH_4)_2HPO_4$ 6% $CaCO_3$ 1%
3 420 *fi* 3 320 *fi*	3 450 *fi* 3 320 *fi*	3 450 *fi* 3 320 *fi*	3 440 *fi* 3 320 *fi*	3 420 *i* 3 320 *i*	3 420 *fi* 3 320 *fi*	3 450 *fi* 3 350 *fi*
—	—	2 920 *m*	—	—	2 900 *m*	—
		2 200 *m*				
1 700 *fi*	1 680 *fi*	1 700 *fi*	1 700 *fi*	1 680 *i*	1 680 *fi*	1 700 *fi*
1 630 *fi*	1 630 *fi*	1 630 *fi*	1 630 *fi*	1 630 *i*	1 630 *fi*	1 630 *fi*
1 610 *fi*	1 610 *fi*	1 610 *fi*	1 610 *fi*	1 610 *i*	1 610 *fi*	1 605 *fi*
1 470 *fi*	1 470 *fi*	1 470 *fi*	1 470 *fi*	1 470 *fi*	1 470 *fi*	1 480 *fi*
—	1 400 *s*	1 400 *m*	1 400 *u*	—	—	1 410 *m*
1 340 *m*	—	1 340 *m*	1 340 *m*	—	—	1 330 *s*
1 160 *m*	1 160 *m*	—	1 160 *m*	1 160 *m*	1 150 *m*	1 160 *m*
		1 020 *i*				

Tabelul 6

FRECVENȚA ÎN IR PENTRU PROBELE UREE–FOSFAT

$(NH_2)_2CO$ 50% $NH_4H_2PO_4$ 50%	$(NH_2)_2CO$ 49,5% $NH_4H_2PO_4$ 49,5% SiO_2 1%	$(NH_2)_2CO$ 50% $(NH_4)_2HPO_4$ 50%	$(NH_2)_2CO$ 49,5% $(NH_4)_2HPO_4$ 49,5% SiO_2 1%	Atribuiri
3 450 *m* 3 320 *u* 3 100 *i*	3 450 *m* 3 320 *u* 3 100 *i*	3 450 *m* 3 320 *u* 3 100 *i*	3 450 *u* 3 320 *u* 1 300 *i*	$\nu^a_{NH_2}$ $\nu^s_{NH_2}$ $\nu^3_{NH_4^+}$
1 680 *m*	1 680 *m*	1 680 *m*	1 680 *s*	$\nu_{C=O}$
1 630 *m* 1 610 *m*	1 630 *m* 1 610 *m*	1 630 *m* 1 610 *m*	1 620 *m*	δ_{NH_2}
1 400 *i*	1 400 *i*	1 400 *i*	1 400 *i*	$\nu^4_{NH_4^+}$
1 310 *m*	1 310 *ms*		1 310 *s*	$\nu^a_{PO_4}$
1 030 *m*	1 050 *m*	1 050 *m*	1 050 *m*	ν^a_{P-O-P}
960 *s* 920 *m*	960 *m* 920 *m*	940 *m*	960 *m* 920 *m*	ν_{P-O}

preparate şi analizate probe conţinînd 50% fosfaţi. Frecvenţele caracteristice acestor probe sînt prezentate în tabelul 6. Din datele obţinute se poate constata preponderenţa benzilor ionului NH_4^+ la 3 100 şi 1 400 cm^{-1}, precum şi a benzii ν_{P-O-P} de la 1 050 cm^{-1}. Benzile ureei sînt parţial acoperite, iar intensitatea liniilor spectrale este redusă, indicînd modificarea microstructurii cristaline a probelor.

Comparînd datele din tabelele 1 şi 3 se poate constata că între rezistenţa mecanică a granulelor de uree şi intensitatea relativă a benzilor caracteristice de absorbţie în IR, $(I/I_0)_{NH_2}$ şi $(I/I_0)_{CO}$ există o concordanţă satisfăcătoare. Astfel, se poate afirma că schimbările în structura microcristalină, care au ca efect mărirea rezistenţei mecanice, sînt reflectate în spectrele IR ale probelor. Totuşi, datele sînt insuficiente pentru a face distincţie între ordonarea reţelei cristaline prin schimbarea vitezei de răcire a granulelor şi respectiv prin introducerea agenţilor de nucleaţie.

Difractogramele de raze X. Pentru compararea probelor s-a urmărit poziţia liniilor de difracţie, precum şi variaţia unui grad „relativ" de cristalinitate, definit ca raport între intensitatea liniei principale de difracţie (100) a fiecărei probe şi cea a ureei pure cristalizate din soluţii apoase. Difractograma ureei pure cristalizate din soluţii apoase evidenţiază o singură linie de difracţie intensă la $2\theta = 32{,}8°$, corespunzînd planului de difracţie (100). Această linie este caracteristică ureei cristalizate în sistemul tetragonal.

În literatură se menţionează că prezenţa impurităţilor determină schimbarea simetriei celulei cristaline de la sistemul tetragonal la sistemul hexagonal [6]. Toate probele preparate în laborator, precum şi ureea tehnică granulată în aer prezintă linia maximă de difracţie la $2\theta = 33{,}4°$, fapt care indică o modificare a parametrilor celulei elementare.

Difractogramele ureei granulate în aer şi cele ale ureei granulate în ulei se deosebesc prin intensitatea liniilor de difracţie, fapt care atestă un grad „relativ" de cristalinitate mai mare al probelor granulate în ulei (tabelul 7). Probabil schimbarea gradului de cristalinitate antrenează modificări ale microstructurii agregatelor policristaline, avînd ca efect creşterea rezistenţei mecanice a granulelor (tabelul 1).

Agenţii de nucleaţie modifică nesemnificativ poziţia liniilor de difracţie ale ureei, însă micşorează gradul „relativ" de cristalinitate de cîteva ori (tabelul 7). Creşterea rezistenţei mecanice, în acest caz, indică faptul că modificările microstructurale induse de agenţii de nucleaţie sînt de altă natură decît cele determinate de regimul de răcire în cursul granulării.

Prezenţa ortofosfaţilor de amoniu deplasează semnificativ liniile de difracţie ale ureei pure, ceea ce corespunde înglobării produşilor de condensare ai fosfaţilor ca soluţii solide. Liniile de difracţie caracteristice fosfaţilor sau fosfaţilor condensaţi nu au fost decelate în probele conţinînd numai ureea şi cei doi ortofosfaţi de amoniu, probabil datorită concentraţiilor reduse ale acestora.

În plus, la probele conţinînd fosfat diamoniacal se observă o inversare a raportului între intensităţile

Tabelul 7

GRADUL „RELATIV" DE CRISTALINITATE A PROBELOR DE UREE GRANULATĂ

Proba nr.	Agentul de complexare		Agentul de nucleaţie		Gradul relativ de cristalinitate, %
	natura	concentraţia, %	natura	concentraţia, %	
1 *	—	—	—	—	100
2 **	—	—	—	—	90
3 ***	—	—	—	—	242
4 ***	—	—	SiO_2	1	37
5 ***	—	—	$CaCO_3$	1	18
6 ***	$NH_4H_2PO_4$	5	—	—	22
7 ***	$NH_4H_2PO_4$	5	SiO_2	1	38
8 ***	$NH_4H_2PO_4$	5	$CaCO_3$	1	10
9 ***	$(NH_4)_2HPO_4$	6	—	—	67
10 ***	$(NH_4)_2HPO_4$	6	SiO_2	1	31
11 ***	$(NH_4)_2HPO_4$	6	$CaCO_3$	1	24

* Probe cristalizate din soluţie; ** probe granulate în aer; *** probe granulate în ulei.

liniilor de la $2\theta = 44{,}2°$ şi, respectiv, $2\theta = 48{,}0°$, ceea ce reflectă o tendinţă de schimbare a simetriei tetragonale a reţelei. Diferenţe semnificative între gradele „relativ" de cristalinitate ale probelor de uree pură şi ale probelor conţinînd ambii ortofosfaţi au fost evidenţiate şi după introducerea agenţilor de nucleaţie. Astfel, prezenţa agenţilor de nucleaţie în probele uree-ortofosfaţi modifică nesemnificativ gradul „relativ" de cristalinitate al probelor (tabelul 7).

Avînd în vedere schimbarea rapoartelor de intensităţi, gradele „relative" de cristalinitate calculate după linia de intensitate maximă (tabelul 7) nu mai pot fi corelate în valoare absolută cu rezistenţa mecanică. Ca atare, rezistenţa mecanică ridicată indusă de agenţii de nucleaţie în probele uree — fosfaţi trebuie atribuită schimbării simetriei tetragonale a reţelei cristaline a ureei pure.

Corelînd datele din tabelul 1, 3 şi 7 se poate afirma că rezistenţa mecanică indusă de viteza de răcire a granulelor şi respectiv introducerea agenţilor de nucleaţie se datoreşte schimbării simetriei tetragonale şi ordonării reţelei cristaline a ureei. Mecanismele de acţiune a celor doi factori, evidenţiate ca modificări ale spectrelor în IR şi ale gradelor „relative" de cristalinitate, sînt net diferite.

Datele experimentale sînt însă insuficiente pentru a face distincţie între cele două mecanisme.

Concluzii

1. A fost analizată corelaţia între rezistenţa mecanică a granulelor de uree şi proprietăţile structurale induse de agenţii complecsanţi şi de agenţii de nucleaţie.

2. A fost pusă în evidenţă existenţa a două mecanisme de modificare a microstructurii cristaline a ureei în scopul măririi rezistenţei mecanice a granulelor.

Bibliografie

1. FILIPESCU, L. „Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate", Ministerul Industriei Chimice, I.A.D.T.I.C. Bucureşti, 1985.
2. SJOLIN, C., J. Agr. Food Chem., 19, 1971, p. 83.
3. BLINOVA, M.B NOVICOVA, O.S., LINDKOVSKAIA, B. G., TSEKANSKAIA L.V. şi BELOVA, G. N., Him. Prom. nr. 2, 1980, p.90.
4. VOLFKOVICI, S. I., KUBASOVA, L. V., POZNIAK, L. M., şi MAKATUN, V. N., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 244, nr. 2, 1979, p. 365.
5. CEAUŞESCU, D. „Utilizarea statisticii în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
6. SULAIMANKULOV, K. „Soedineniea karbamida s neorganiceskimi soleami", ILIM, Frunze 1971.

Intrat în redacţie: 29.VII.1985

recenzii

A. A. PRESNIACOV, I. A. GNEZDILOV, V. N. RATTENBERG şi I. P. CERNISEVA. Bezkislorodnaia medi. **Cuprul dezoxigenat**, Ed. Nauka, Alma-Ata, U.R.S.S., 1985, 136 pag.

Cartea „Cuprul dezoxigenat" a fost tipărită la recomandarea Consiliului Ştiinţific al Institutului de Cataliză Organică şi Electrochimie al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Kazahe. Cuprul este unul dintre cele mai studiate şi importante metale neferoase şi cunoaşterea proprietăţilor fundamentale ale diferitelor tipuri din acest metal este necesară pentru înţelegerea bazelor tehnologiei cu ajutorul căreia se obţin semifabricate şi diferite piese pentru industria electrotehnică şi radiotehnică. Cuprul este primul metal pe care omul l-a descoperit şi l-a folosit în activitatea sa practică. În decursul istoriei omenirii, a existat o epocă a cuprului, care a precedat epoca bronzului, aliaj care a apărut numai după ce omul a cunoscut modul de preparare a aliajelor. Fiind un metal bine studiat, cuprului i se cunosc bine proprietăţile şi are un domeniu larg de folosire, în continuă extindere.

Autorii arată că lărgirea domeniului de utilizare a cuprului a ridicat noi probleme tehnice, noi cerinţe faţă de proprietăţile produselor din cupru. Una dintre metodele de îmbunătăţire a proprietăţilor cuprului se referă la ridicarea purităţii acestuia, prin scăderea conţinutului de impurităţi, în mod special a conţinutului de gaze cum sînt oxigenul şi hidrogenul.

În ultimii 20 de ani, în U.R.S.S. s-a organizat producerea în masă a cuprului dezoxigenat, necesar pentru industria cablurilor electrice şi a lingourilor mari folosite pentru diferite semifabricate. Cuprul dezoxigenat are anumite particularităţi care influenţează proprietăţile pieselor fabricate din acest metal. Anumite anomalii în proprietăţile cuprului dezoxigenat duc la anumite greutăţi de producere a acestui metal.

Cartea recenzată sintetizează un material bogat, cuprins în 7 capitole, referitor la proprietăţile cuprului, în general, şi ale cuprului cu un conţinut foarte mic de oxigen, ale cărui proprietăţi au fost puse în evidenţă cu ocazia producerii acestui sort de metal pe scară industrială.

Capitolul 1 se referă la proprietăţile cuprului de înaltă puritate care a fost obţinut prin topire în cuptoare în flux de electroni sau prin retopirea cuprului catodic în cuptoare de inducţie, urmată de turnarea acestuia printr-o metodă numită „continuă" sau „semicontinuă". Se prezintă date experimentale privind rolul şi influenţa impurităţilor asupra proprietăţilor cuprului, asupra existenţei unor transformări polimorfe ascunse, care au făcut pe unii cercetători să considere acest metal drept o topitură de izotopi supuşi îmbătrînirii şi ordonării.

În capitolul al 2-lea, se poate urmări „Influenţa impurităţilor în stare gazoasă asupra proprietăţilor cuprului". Datele experimentale sînt puţine şi contradictorii, deoarece experimentele sînt complicate şi implică un volum de muncă destul de mare. În timp ce hidrogenul este unanim considerat ca o impuritate dăunătoare, datele asupra influenţei oxigenului asupra proprietăţilor cuprului sînt contradictorii şi sînt prezentate în mod critic în acest capitol.

În continuare, „Proprietăţile fizico-mecanice şi tehnologice ale cuprului dezoxigenat" sînt discutate în capitolul al 3-lea. Se studiază plasticitatea cuprului turnat, a cuprului deformat la cald, rezistenţa la deformare a diferitelor tipuri de cupru, îmbătrînirea cuprului dezoxigenat etc. Deoarece informaţiile privind deformarea preliminară a semifabricaţelor din cupru sînt limitate, autorii au considerat necesar să discute această proprietate în capitolul al 4-lea, „Influenţa deformării preliminare asupra proprietăţilor cuprului dezoxigenat". Printre altele, se urmăreşte modificarea proprietăţilor plastice ale cuprului dezoxigenat sub acţiunea deformării, duritatea şi rezistenţa cuprului dezoxigenat deformat, îmbătrînirea cuprului după deformare. Deformarea la cald şi la rece, prelucrarea termică prin recoacere, călirile şi îmbătrînirile pot influenţa proprietăţile cuprului dezoxigenat, proprietăţi importante pentru tehnologia de obţinere şi de funcţionare a pieselor executate din acest material.

Capitolul al 5-lea, „Supraplasticitatea cuprului dezoxigenat" cuprinde cîteva paragrafe referitoare la această stare a substanţei, în care cresc brusc posibilităţile de deformare plastică a acesteia. „Producerea lingourilor de cupru dezoxigenat" este descrisă în capitolul al 6-lea. Se dau unele informaţii despre tehnologia de obţinere a cuprului fără oxigen sub formă de lingouri şi se enumeră particularităţile de folosire a lui ca material de construcţie. În capitolul al 7-lea, „Transformările cuprului pur" se arată că fără a ţine seama de existenţa unor transformări monomorfe (sau izomorfe) răspunzătoare de anumite anomalii în proprietăţile fizice, mecanice şi chimice ale cuprului pur, acestea din urmă nu pot fi explicate.

Materialul prezentat este însoţit de 66 de figuri, 12 tabele de date, 194 de trimiteri la literatură şi se adresează cercetătorilor, inginerilor şi colaboratorilor laboratoarelor din uzinele de prelucrare a metalelor.

MARGARETA CRAIU

EMIL PĂTRAȘCU
CONSTANTIN RADOVICI
EMIL IONESCU

Caracteristicile fizico-structurale ale hidroxidului de magneziu precipitat

C.Z.: 661.846.23:66.067.1

Sînt prezentate caracteristicile de filtrare și spălare a hidroxidului de magneziu obținut prin precipitare în sistem continuu din soluțiile de azotat de magneziu și amoniu, cu raport molar 1 : 2, utilizînd ca agent de precipitare amoniac gazos în exces 20 %. Datele obținute la filtrare și spălare au fost comparate cu cele determinate prin măsurători directe. Rezultatele obținute în experimentări pilot concordă cel mai bine cu datele determinate cu ajutorul relațiilor de calcul. Au fost obținute: suprafața specifică a agregatelor cristaline, porozitatea, permeabilitatea, gradul de cristalinitate, diametrul mediu, raza minimă și maximă. În toate cazurile, gradul de cristalinitate este de 100%.

The paper presents the washing and filtrating characteristics of the magnesium hydroxide obtained by means of precipitation in a continuous system out of magnesium and ammonium nitrate solutions, having a mole ratio of 1 : 2, *the* 20% *excess gaseous ammonia being used as a precipitating agent. The data thus obtained were compared to those obtained by direct measurements. The results obtained by pilot tests best agree with the data obtained by mathematical calculi. The specific surface of the crystalline clusters, their porosity, permeability, degree of crystallinity, the average diameter, the minimum and maximum radii were obtained. In all cases the degree of crystallinity was of 100%.*

Представлены характеристики фильтрации и отмывки гидроокиси магния, полученной осаждением в непрерывном режиме из растворов азотатов магния и аммония в молярном соотношении 1:2, применяя газообразный аммиак в избытке 20% в качестве осадителя. Полученные при фильтрации и отмывке данные сравнивались с данными, определенными прямым измерением. Полученные в пилотных экспериментах результаты лучше всего совпадают с данными, определяемыми с помощью расчетных соотношений. Были определены удельная поверхность кристаллических агрегатов, пористость, проницаемость, степень кристалличности, средний диаметр, минимальный и максимальный радиусы. Во всех случаях степень кристалличности равна 100%.

Obținerea industrială a hidroxidului de magneziu este dificilă, deoarece, la precipitarea din săruri solubile, rezultă în marea majoritate a cazurilor, un precipitat floculant, greu filtrabil și lavabil, format din particule cu dimensiuni foarte mici. Proprietățile nefavorabile ale acestui precipitat — cum ar fi structură puțin definită, capacitate mare de absorbție, viteze de filtrare și spălare mici — afectează procesele tehnologice de obținere a hidroxidului de magneziu. Pînă în prezent, întrucît pentru obținerea lui se impunea o filtrare sub presiune, era dificilă realizarea lui pe cale industrială.

În literatură sînt date numeroase procedee de mărire a vitezei de filtrare și sedimentare a precipitatului, marea majoritate indicînd pentru aceasta adaosuri de substanțe organice și anorganice numite floculanți [1]. Un capitol aparte în rezolvarea vitezei de sedimentare îl ocupă polielectroliții [2], cel mai utilizat fiind poliacrilamida parțial hidrolizată [3—4]. De asemenea, se mai folosesc ca substanțe floculante acid metacrilic cu derivați de N-amilamidă, morfolină, piperidină [5] sau polifosfați de genul hexametafosfatului de sodiu sau tripolifosfatului de sodiu [6—7]. Diferă, însă, modul de adăugare, în unele cazuri adăugarea făcîndu-se înainte de a se fi format precipitatul, iar în alte cazuri după reacția de precipitare. În toate cazurile, polielectroliții utilizați sînt caracterizați prin prezența grupării amidice $-C(=O)-NH_2$, carbonil $-C(=O)-OH$, sau sulfonil $-SO_3H$, pentru substanțe organice. Aceste grupări interacționează cu hidroxidul de magneziu ce se formează sau format, dînd un complex stabil, care se sedimentează mai ușor, procesul fiind denumit floculare. Mecanismul

Dr. ing. EMIL PĂTRAȘCU, dr. chim. CONSTANTIN RADOVICI și ing. EMIL IONESCU, ICECHIM — București.

măririi vitezei de sedimentare a precipitatelor a fost formulat de către Kanungo [8]. Cînd forţele de repulsie dintre particulele semicoloidale, apreciate prin potenţialul Zeta, sînt mai mari ca forţele de atracţie van der Waals dintre particule, suspensia este stabilă şi greu sedimentabilă şi filtrabilă. Dacă potenţialul Zeta scade — de exemplu prin adăugare de electrolit, efectuarea precipitării în soluţii puternice de electrolit, utilizarea substanţelor floculante — particulele sînt supuse legii van der Waals, deci atracţiei, aceasta realizînd practic o „liosferă" proprie fiecărei particule, prin adsorbţia ionilor din mediul înconjurător. Rolul floculantului constă în apropierea particulelor solide, formîndu-se agregate de particule, care corespund unei energii libere minime, şi astfel sedimentează.

De asemenea, se obţin precipitate mai uşor filtrabile şi sedimentabile dacă în timpul precipitării se barbotează bioxid de carbon şi vapori de apă [7], cînd are loc formarea unor cantităţi mici de carbonat.

În condiţiile în care viteza de filtrare poate fi îmbunătăţită prin utilizarea floculanţilor, efectele acestei operaţii asupra spălării eficiente a precipitatelor, precum şi asupra diferitelor operaţii mecanice se multiplică. În urma operaţiei de filtrare, rămîn turtele de filtru, care sînt parţial sau complet saturate cu fluide ce conţin substanţe dizolvate, care în mod normal trebuie îndepărtate. Eficienţa operaţiei de spălare a turtelor de pe filtru depinde în mod direct de structura turtei, deci de calitatea precipitatului format. Pînă în prezent nu s-au făcut studii specifice pentru a se determina efectele floculării particulelor de hidroxid de magneziu asupra operaţiei de spălare. Sînt indicaţii că turtele de filtru formate din suspensii floculante au o porozitate considerabil mai mare decît turtele formate fie din particule dispersate avînd aceeaşi mărime, fie din particule granulare mai mici [9—11]. Porozitatea mai mare este un rezultat al schimbărilor majore ce intervin în structura turtei de precipitat, aceste schimbări afec înd permeabilitatea şi caracteristicile de spălare ale turtelor de filtru.

În intervalul de porozitate mare, peste 0,9, turtele de filtru floculate constau dintr-un aranjament împachetat, închis de flocoane, cu pori mari ce există între flocoane şi pori relativ mici care există în flocoane. O astfel de distribuţie bimodală a mărimii porilor va avea un efect important asupra eficienţei spălării, care se consideră că are loc în două trepte: o îndepărtare relativ rapidă a substanţelor dizolvate din porii mari, prin dislocuire hidraulică (cu sau fără amestecare în pori) şi o îndepărtare mult mai slabă a substanţelor. dizolvate din porii mici din flocoane, cel mai posibil prin difuziune moleculară. În practică, această îndepărtare a lichidului din porii interni ai flocoanelor necesită un consum mare de agent de spălare, indirect viteze mici de spălare şi consumuri mărite de energie şi utilităţi.

Eficienţa spălării turtelor de precipitat saturate depinde de viteza şi modul de penetraţie, care la rîndul lor depind de structura turtei de filtru. Dacă partea care avansează a lichidului pătrunde uniform şi complet în toţi porii turtei şi nu are loc amestecarea cu lichidul iniţial în pori, are loc dislocuirea optimă, procesul fiind denumit curgerea în bloc [9].

Concentraţia efluentului în funcţie de timp este prezentată în figura 1, curba *1* [10]. Dacă porii au o distribuţie a mărimilor variabilă, lichidul de spălare înaintează mult mai rapid în porii cei mai mari şi punctul de străpungere — numit critic — al lichidului de spălare are loc înainte de dislocarea volumului de lichid din turtă [10—11]. Efectele adiţionale de contracţie şi expansiune a porilor, precum şi difuziunea moleculară a substanţei dizolvate în lichidul de spălare contribuie la o amestecare mai avansată şi, în acelaşi timp, la reducerea eficienţei de dislocare. Practic, în toate procesele de spălare, au loc deviaţii substanţiale de la curgerea în bloc. Curba tipică (2) pentru aceste moduri de amestecare în cazul spălării, poate lua forma din figura 1.

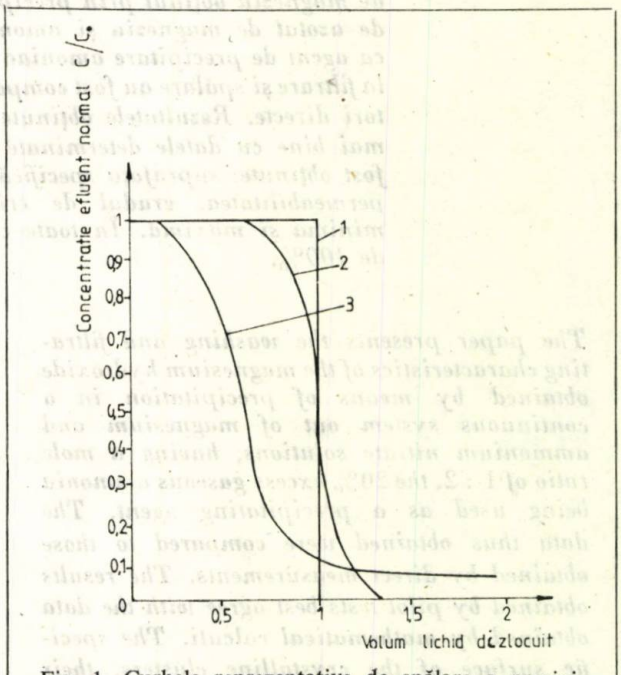


Fig. 1. Curbele reprezentative de spălare a precipitatelor [10].

Mecanismul de spălare care se apropie cel mai bine de realitate a fost descris de Rhodes şi Dobie [12, 13] şi constă din două trepte: în prima — dislocarea hidraulică a celei mai mari cantităţi de fluid din pori şi spălarea prin difuziune pentru îndepărtarea substanţelor dizolvate rămase. A doua treaptă constă într-o diminuare exponenţială a concentraţiei efluentului, care este variabilă, în funcţie de mărirea cristalelor turtei.

Dobie [13] a sugerat că mecanismul de spălare constă din curgerea în bloc în toţi porii turtei de filtru, peste care se suprapune difuziunea moleculară axială a substanţei dizolvate din soluţia mumă în fluidul de spălare. Acest mecanism al spălării este descris analitic prin ecuaţia:

$$\frac{dC}{dt} + U_\varepsilon \frac{dC}{dx} = D\frac{d^2C}{dx^2} \quad (1)$$

Acest model presupune că toţi porii au acces la lichidul de spălare şi că nu au loc alte procese de amestecare decît difuziunea moleculară.

Pentru ca ecuaţia (1) să fie cît mai aproape de realitate, coeficientul de difuziune moleculară D se înlo-

cuieşte cu coeficientul de difuziune axială D_L, care ţine seamă de toate procesele de amestecare ce contribuie la devierea de la curgerea în bloc, [15, 16].

Date experimentale

În lucrare se prezintă caracteristicile de filtrare şi spălare determinate în cazul precipitării continue a hidroxidului de magneziu obţinut atît în experimentări de laborator, cît şi pilot. Faza de precipitare a hidroxidului de magneziu face parte dintr-un proces tehnologic de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită prin atac nitric [14]. Obţinerea unui precipitat uşor filtrabil şi lavabil constituie un factor determinant pentru întregul proces. Conform datelor prezentate [17], adăugarea reactanţilor în vasul de precipitare se face continuu, sub agitare, luîndu-se pe la partea inferioară a vasului, tot în sistem continuu, suspensie de hidroxid de magneziu. Pe lîngă efectul pozitiv pe care îl are asupra cristalizării, agitarea mai are un efect favorabil asupra presedimentării cristalelor mari de cele mici, deoarece scoaterea precipitatului obţinut pe la partea inferioară a reactorului creează condiţii favorabile presedimentării, ceea ce rezultă din reactor fiind cristale bine definite. Pentru precipitare s-au utilizat soluţii de azotat de magneziu şi azotat de amoniu în raport molar de 1:2. Ca agent de precipitare s-a folosit amoniac gazos în exces de 20% faţa de necesarul stoichiometric.

Concentraţia în oxid de magneziu a soluţiilor de azotat de magneziu şi azotat de amoniu utilizate în laborator şi pilot sînt următoarele:

$MgO = 66{,}7$ g/l — în laborator

$MgO = 65{,}2$ g/l — în pilot

După precipitarea cu amoniac gazos, soluţiile filtrate au următoarele concentraţii:

$MgO = 3{,}7$ g/l — în laborator

$MgO = 3{,}4$ g/l — în pilot

Este de reţinut că soluţiile ce rezultă, pe lîngă azotat de magneziu şi azotat de amoniu iniţial, conţin şi azotatul de amoniu care se formează conform reacţiei:

$$Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4NO_3 \quad (2)$$

După fiecare scoatere de suspensie de hidroxid de magneziu din reactor, atît în laborator, cît şi în pilot, la cele mai reprezentative probe s-a determinat viteza de sedimentare la temperatura de 75 ± 2°C. A fost aleasă această valoare a temperaturii, deoarece s-a observat practic că este temperatura cea mai probabilă cu care suspensiile ajung pe filtru, pentru separarea precipitatului de hidroxid de magneziu de soluţie. Pentru determinarea vitezei de sedimentare s-a utilizat un cilindru gradat de 500 cm³, cu un diametru de 4,5 cm şi o înălţime de 31,5 cm. Datele obţinute sînt prezentate în tabelul 1 şi au stat la baza trasării curbelor de sedimentare prezentate în figura 2.

Timpul mediu de staţionare a cristalelor în reactor a fost de 60 min, temperatura de precipitare 90°C, atît în experimentările din laborator, cît şi în pilot, iar concentraţia amoniacului gazos utilizat a fost de 22—29 g/l după precipitare. Din suspensia de hidroxid de magneziu scoasă în mod continuu au fost formate porţiuni, care în continuare au fost analizate.

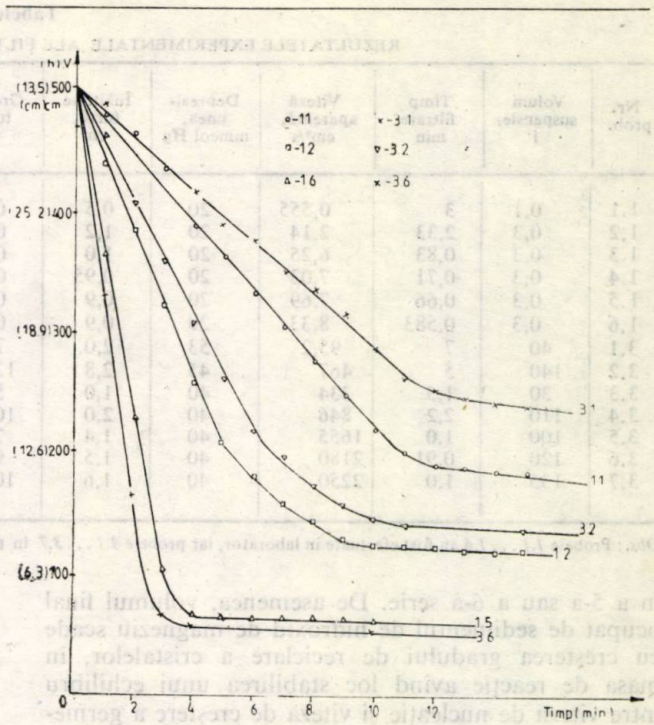


Fig. 2. Variaţia vitezei de sedimentare a hidroxidului de magneziu în funcţie de timp, pentru un timp mediu de staţionare în reactor de 60 min.
(Experimentările: *1.1*, *1.2* şi *1.5* efectuate în laborator; *3.1*, *3.2* şi *3.6* efectuate în pilot).

Tabelul 1

VITEZELE DE SEDIMENTARE A HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU OBŢINUTE ÎN EXPERIMENTĂRI

Nr. crt.	Timp de sedimentare, min.	Volumul decantatului/probă, cm³					
		1.1	*1.2*	*1.5*	*3.1*	*3.2*	*3.6*
1	1	478	437	367	487	461	328
2	2	465	382	228	462	407	165
3	3	438	318	109	437	362	69
4	4	384	262	71	417	310	62
5	5	362	211	70	392	266	60
6	6	335	180	68	376	223	59
7	7	307	156	67	350	195	58
8	8	280	140	67	336	172	57
9	9	252	130	66	314	160	57
10	10	220	126	65	286	148	56
11	11	202	125	65	267	145	56
12	12	193	124	65	257	143	55
13	13	187	123	64	249	142	55
14	14	182	122	64	243	141	55
15	15	179	122	64	240	141	55

Observaţie: Probele *1.1*; *1.2* şi *1.5* au fost efectuate în laborator, iar *3.1*; *3.2* şi *3.6* în pilot.

Rezultate şi discuţii

Prima porţiune de suspensie scoasă din reactorul de precipitare, aşa cum rezultă din tabelul 1 şi din figura 2, are timpul de sedimentare, atît în laborator, cît şi în pilot, cu mult mai mare decît probele scoase

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE FILTRĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU

Nr. prob.	Volum suspensie, l	Timp filtrare, min	Viteză aparentă, cm³/s	Depresiunea, mmcol Hg	Înălțime turtă, cm	Greutate turtă, kg	Porozitate turtă,	Permeabilitatea, cm²	S_v calculat, cm²/cm³	S_w calculat, m²/g	S_w determinat, m²/g
1.1	0,1	3	0,555	20	0,5	0,01	0,86	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$48,6 \cdot 10^4$	20,4	25,4
1.2	0,3	2,33	2,14	20	1,2	0,033	0,79	$18,8 \cdot 10^{-11}$	$10,9 \cdot 10^4$	4,6	10,8
1.3	0,3	0,83	6,25	20	1,0	0,035	0,74	$54,5 \cdot 10^{-11}$	$4,69 \cdot 10^4$	1,97	5,9
1.4	0,3	0,71	7,03	20	0,95	0,034	0,73	$61,4 \cdot 10^{-11}$	$4,17 \cdot 10^4$	1,75	—
1.5	0,3	0,66	7,69	20	0,9	0,035	0,71	$67,2 \cdot 10^{-11}$	$3,56 \cdot 10^4$	1,49	2,7
1.6	0,3	0,583	8,33	20	0,9	0,035	0,71	$72,8 \cdot 10^{-11}$	$3,42 \cdot 10^4$	1,44	—
3.1	40	7	95,2	53	2,0	7,12	0,845	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$47,5 \cdot 10^4$	20,1	23,1
3.2	140	5	467	45	2,8	12,4	0,798	$17,0 \cdot 10^{-11}$	$12,2 \cdot 10^4$	5,14	—
3.3	30	1,5	334	40	1,0	5	0,774	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$19,2 \cdot 10^4$	8,06	9,3
3.4	110	2,2	846	40	2,0	10,0	0,774	$24,8 \cdot 10^{-11}$	$8,57 \cdot 10^4$	3,6	—
3.5	100	1,0	1655	40	1,4	7,8	0,748	$34,2 \cdot 10^{-11}$	$6,22 \cdot 10^4$	2,61	3,11
3.6	120	0,91	2180	40	1,5	9,2	0,724	$48,0 \cdot 10^{-11}$	$4,55 \cdot 10^4$	1,91	—
3.7	135	1,0	2250	40	1,6	10,5	0,705	$52,7 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^4$	1,69	2,12

Obs.: Probele *1.1 ... 1.6* au fost efectuate în laborator, iar probele *3.1 ... 3.7* în pilot.

în a 5-a sau a 6-a serie. De asemenea, volumul final ocupat de sedimentul de hidroxid de magneziu scade cu creşterea gradului de reciclare a cristalelor, în masa de reacţie avînd loc stabilirea unui echilibru între viteza de nucleaţie şi viteza de creştere a germenilor cristalini.

Dacă la suspensiile iniţiale, între vitezele de sedimentare în laborator şi pilot se observă diferenţe, pe măsură ce numărul de scoateri avansează, între cristalele de hidroxid de magneziu nu mai este practic nici o diferenţă, obţinîndu-se acelaşi volum de sediment final şi aceleaşi curbe de sedimentare. Fiecare curbă conţine o zonă unde viteza este mică, mărimea acesteia fiind în funcţie de condiţiile de precipitare. S-a repetat experienţa pentru acelaşi volum de suspensie de 500 cm³, dar cu o înălţime dublă a coloanei de sedimentare. A rezultat că regiunea de sedimentare lentă descreşte în mod continuu cu creşterea înălţimii iniţiale. De asemenea, la înălţimi mai mari de sedimentare se observă o stratificare a sedimentului, ceea ce indică o variaţie sensibilă a diametrului agregatelor, pe cînd după un număr de reciclări de cristale, cînd sistemul a ajuns la echilibru, dimensiunile agregatelor sînt comparabile. Din datele asupra vitezelor de sedimentare rezultate se poate obţine un prim indiciu asupra diametrului agregatelor, folosind ecuaţia Stockes [16]:

$$d_p^2 = \frac{18 \cdot \eta_0 \cdot w}{(\rho_H - \rho_m) \cdot g} \qquad (3)$$

Utilizînd ecuaţia (3), pentru curbele 1,5 şi 3,6 prezentate în figura 2, se obţine un diametru calculat al agregatelor de 210, respectiv 195 μm.

Filtrarea suspensiilor astfel obţinute a fost realizată atît în laborator, cît şi în pilot, pe filtru Nuce cu depresiune, cu suprafaţa de 56 cm² în laborator, şi de 0,93 m², în pilot.

Se poate aprecia că, la începutul precipitării, viteza de filtrare este mică, hidroxidul de magneziu obţinut fiind foarte fin. Pe măsură ce sistemul ajunge la echilibru cinetic, avînd în masa de reacţie create condiţii pentru mărirea vitezei de creştere a cristalelor, calitatea hidroxidului de magneziu se îmbunătăţeşte, ajungînd în final să fie un produs uşor filtrabil [17].

Rezultatele experimentale ale filtrării suspensiilor de hidroxid de magneziu obţinute în laborator şi pilot, precum şi încercările făcute pentru determinarea parametrilor care influenţează filtrabilitatea sînt prezentate în tabelul 2.

Pentru a corela datele obţinute practic cu măsurătorile fizico-chimice ale cristalelor obţinute — diametrul particulei şi suprafaţa specifică — s-au utilizat următoarele ecuaţii:

— Ecuaţia lui Darcy, pentru trecerea unui fluid printr-un strat poros [18]:

$$u = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \frac{\Delta P}{\eta_0} \cdot \frac{K}{L} \qquad (4)$$

— Ecuaţia Kozeny-Karman pentru porozitatea stratului, din care a fost calculată valoarea lui K [15, 19];

$$K = \frac{\varepsilon^3}{k L p^2 S_v^2 (1-\varepsilon)^2} \qquad (5)$$

Valoarea termenului kLp^2 în cazul hidroxidului de magneziu este 5, cu o variaţie de 10% [15, 19].

În această lucrare, ecuaţiile (4) şi (5) au fost utilizate pentru calcularea suprafeţelor specifice ale particulelor de hidroxid de magneziu, valorile obţinute fiind apoi comparate cu valorile determinate experimental prin metoda BET.

— Ecuaţia pentru determinarea porozităţii stratului [19]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{A \cdot L \cdot \rho_H} \qquad (6)$$

Se poate observa că pentru viteze mici de trecere prin turtă, şi anume de 0,55 c³/s, la o porozitate a stratului de 0,86, se obţine o suprafaţă specifică calculată de 20,40 m²/g, pe cînd la o viteză de trecere de 7,49 c³/s suspensie şi la o porozitate de 0,71 suprafaţa specifică este de 1,49 m²/g. Comparînd suprafeţele specifice calculate cu ajutorul parametrilor filtrării cu suprafeţele specifice determinate analitic pentru hidroxidul de magneziu, se observă că în experimentările de laborator, diferenţele dintre suprafeţe sînt destul de mari, pe cînd în cazul probelor obţinute în pilot acestea sînt foarte apropiate. Acest

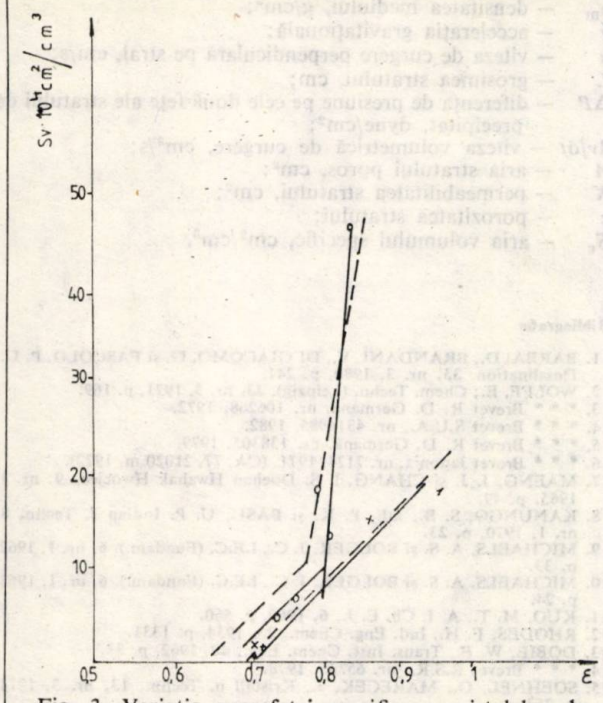


Fig. 3. Variaţia suprafeţei specifice a cristalelor de hidroxid de magneziu cu porozitatea.

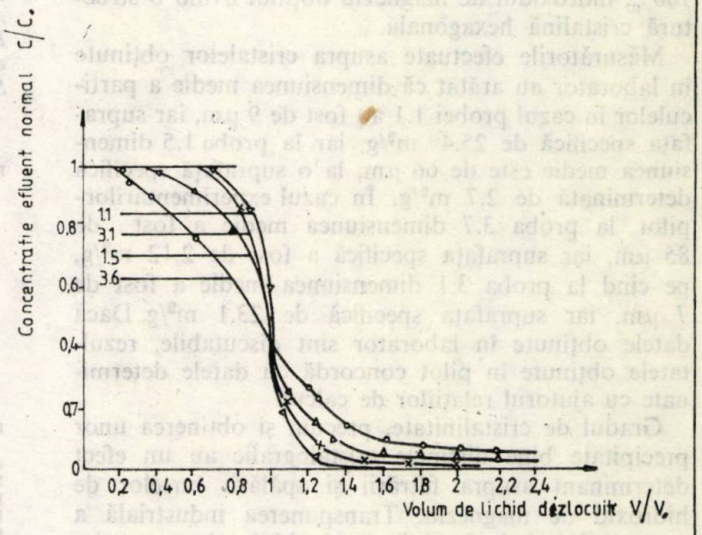


Fig. 4. Curbele de spălare a hidroxidului de magneziu în laborator şi pilot.

lucru se explică prin faptul că în laborator se obţin cristale neuniforme, datorită mai ales fenomenului de aglomerare, lucru observat prin măsurători de raze X, pe cînd în pilot cristalele sînt uniforme, iar aplicarea relaţiilor analitice de calcul introduc erori mai mici.

În figura 3 a fost prezentată variaţia suprafeţei specifice în funcţie de porozitate, deci implicit de permeabilitatea stratului. Rezultatele obţinute atît în laborator, cît şi în pilot demonstrează faptul că, mărirea porozităţii duce la creşterea suprafeţei specifice, un salt însemnat avînd loc la valori ale porozităţii de peste 0,78. Coeficienţii de porozitate sînt dependenţi de natura materialului permeabil şi de interacţiunea particule — mediu. Existenţa unui film adsorbit pe suprafaţa particulei tinde să reducă porozitatea stratului, împiedicînd astfel curgerea normală a fluidului prin strat.

Rezistenţa hidraulică a stratului de precipitat este legată de permeabilitate prin relaţia [10]:

$$R = \frac{L \cdot \eta}{K \cdot A} \qquad (7)$$

Valorile mari ale permeabilităţii obţinute în cazul hidroxidului de magneziu, comparativ cu datele din literatură, atestă filtrabilitatea mare a produsului obţinut, precum şi rezistenţa hidraulică mică pe care o opune turta de precipitat, atît la filtrare, cît şi la spălare.

Spălarea turtelor s-a făcut cu apă, atît în laborator, cît şi în pilot, pentru o îndepărtare cît mai avansată a impurităţilor rămase în precipitat. S-au colectat probe succesive din apele de spălare analizate, urmărindu-se prezenţa azotului nitric, acesta fiind elementul comun al impurităţilor.

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE SPĂLĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU OBŢINUTE

Nr. crt.	Volumul normalizat dizlocuit, V/V_0	Concentraţia normalizată a efluentului, C/C_0			
		1.1	1.5	3.1	3.6
1	0,2	1	1	1	0,98
2	0,4	1	0,98	1	0,90
3	0,6	1	0,91	1	0,74
4	0,8	0,96	0,76	0,86	0,60
5	1,0	0,44	0,46	0,44	0,45
6	1,2	0,06	0,20	0,11	0,27
7	1,4	0,03	0,09	0,04	0,14
8	1,6	0,01	0,06	0,03	0,08
9	1,8	—	0,05	0,02	0,06
10	2,0	—	0,04	—	0,05
11	2,2	—	0,03	—	0,04
12	2,4	—	—	—	0,03

Pe baza datelor din tabelul 3, în figura 4 au fost trasate curbele de spălare a hidroxidului de magneziu, în laborator şi pilot, prezentîndu-se variaţia concentraţiei efluentului normalizată, faţă de volumul dislocuit de solvent în turtă.

Trebuie menţionat faptul că eficacitatea operaţiei de spălare este mai mare în cazul probelor din laborator, comparativ cu probele din pilot, unde fenomenele secundare, de genul crăpării turtelor şi curgerii neuniforme sînt mai greu de controlat. Se observă că, în cazul în care turtele de precipitat sînt formate din cristale mari, distincte şi cu viteze de trecere a fluidului mari, eficienţa operaţiei de spălare scade, necesitînd cantităţi mai mari de agent de spălare.

Concluzii

Pentru verificarea structurii cristaline s-au făcut măsurători cu raze X asupra agregatelor cristaline obținute. Din aceste măsurători s-a constatat că procentul de cristalinitate a produsului obținut este de 100%, hidroxidul de magneziu obținut avînd o structură cristalină hexagonală.

Măsurătorile efectuate asupra cristalelor obținute în laborator au arătat că dimensiunea medie a particulelor în cazul probei 1.1 au fost de 9 μm, iar suprafața specifică de 25,4 m^2/g, iar la proba 1.5 dimensiunea medie este de 66 μm, la o suprafață specifică determinată de 2,7 m^2/g. În cazul experimentărilor-pilot, la proba 3.7 dimensiunea medie a fost de 85 μm, iar suprafața specifică a fost de 2,12 m^2/g, pe cînd la proba 3.1 dimensiunea medie a fost de 7 μm, iar suprafața specifică de 23,1 m^2/g. Dacă datele obținute în laborator sînt discutabile, rezultatele obținute în pilot concordă cu datele determinate cu ajutorul relațiilor de calcul.

Gradul de cristalinitate, precum și obținerea unor precipitate bine distincte cristalografic au un efect determinant asupra filtrării și spălării turtelor de hidroxid de magneziu. Transpunerea industrială a procedeului nitric de obținere a oxidului de magneziu din dolomită prin atac nitric este determinată de aceste viteze de spălare și filtrare. În experimentările-pilot, vitezele de filtrare a hidroxidului de magneziu obținute au fost de 400—550 kg $MgO/m^2 \cdot h$, viteze determinate de structura turtelor de precipitat.

Notări de parametri

d_p — diametrul particulei μm;
w — greutatea solidului în strat, g;
η_0 — viscozitatea suspensiei, P;
ρ_H — densitatea hidroxidului de magneziu, 2,38 g/cm^3;
ρ_m — densitatea mediului, g/cm^3;
g — acceleratia gravitațională;
u — viteza de curgere perpendiculară pe strat, cm/s;
L — grosimea stratului, cm;
ΔP — diferența de presiune pe cele două fețe ale stratului de precipitat, $dyne/cm^2$;
dv/dt — viteza volumetrică de curgere, cm^3/s;
A — aria stratului poros, cm^2;
K — permeabilitatea stratului, cm^2;
ε — porozitatea stratului;
S_v — aria volumului specific, cm^2/cm^3.

Bibliografie

1. BARBA, D., BRANDANI, V., DI GIACOMO, G. și FASCOLO, P. U., Desalination, 33, nr. 3, 1980, p. 241.
2. WOLFF, E.; Chem. Techn. (Leipzig), 23, nr. 3, 1971, p. 169.
3. * * * Brevet R. D. Germană, nr. 106268, 1972.
4. * * * Brevet S.U.A., nr. 4314985, 1982.
5. * * * Brevet R. D. Germană, nr. 138305, 1979.
6. * * * Brevet Japonia, nr. 7124, 1971, (CA, 77, 21020 m, 1972).
7. MAENG, J. J. și CHANG, I. S. Doehan Hwahak Hwoejee, 9, nr. 1, 1965, p. 49.
8. KANUNGO, S. B., DE, P. K. și BASU, U. P. Indian J. Techn. 8, nr. 1, 1970, p. 23.
9. MICHAELS, A. S. și BOLGER, J. C., I.E.C. (Fundam.), 6, nr. 1, 1962, p. 33.
10. MICHAELS, A. S. și BOLGER, J. C., I.E.C. (Fundam.), 6, nr. 1, 1962, p. 24.
11. KUO, M. T., A. I. Ch. E. J., 6, 1960, p. 560.
12. RHODES, F. H., Ind. Eng. Chem., 26, 1934, p. 1331.
13. DOBIE, W. B., Trans. Inst. Chem. Eng., 40, 1962, p. 87.
14. * * * Brevet R.S.R., nr. 65735, 1978.
15. SOEHNEL, O., MARECEK, J., Kristall u. Techn., 13, nr. 3, 1978, p. 253.
16. LEVENSPIEL, O., Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1962.
17. PINCOVSCHI, E. și PĂTRAȘCU, E., Rev. Chim., București, 37, nr. 1986, p.
18. ZETTLEMOYER, A. C. și WALKER, W. C., Ind. Eng. Chem., 39, 1947, p. 69.
19. KANUNGO, S. B. și De, P. K., Indian J. Techn., 8, nr. 11, 1970, p. 421.
20. BRATU, Em. A., Operații și utilaje în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1969.
21. PETERS, R. W., STEVENS, J. D., A. I. Ch. E. Symp. Ser., 78, nr. 215, 1982, p. 46.

Intrat în redacție: 26.12.1985

recenzii

* * * Comparison of *Ab Initio* Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules. **Comparație între metodele *Ab Initio* ale chimiei cuantice și metodele experimentale în cazul moleculelor mici**, editor: R. J. Bartlett, Ed. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokyo, 1985, 513 pag.

Lucrarea include o selecție a comunicărilor prezentate la un Simpozion care a avut loc în 1984 la Philadelphia (Pennsylvania, S.U.A.), sub egida Societății Americane de Chimie. Tema simpozionului a constituit-o confruntarea dintre rezultatele obținute pe cale teoretică de chimiștii cuanticieni pentru molecule mici și cele obținute de experimentatori.

Proprietățile fizice și chimice ale moleculelor pot fi cercetate, atît pe cale experimentală, cît și teoretică și în ultimii peste 50 de ani cele mai multe cazuri, cele două moduri de abordare a problemei — teoretic și experimental — fie că prezentau rezultatele în limbaje cu totul diferite, ceea ce nu permitea nici o comparație între ele, fie că se refereau la sisteme moleculare care nu permiteau confruntarea. La Simpozionul de la Philadelphia au participat teoreticieni și experimentatori care doreau și urmăreau o astfel de confruntare: experimentatori care au efectuat determinări curate, pe sisteme simple și bine caracterizate, ușor de supus unei analize teoretice, și teoreticieni inventivi, care au pus la punct metode *ab initio* exacte, capabile să producă rezultate comparabile cu cele obținute pe cale experimentală pentru sisteme moleculare similare.

Dintre lucrările prezentate la Simpozion, sînt incluse în volum cele mai reprezentative pentru o astfel de simbioză între experiență și teorie: cele care se referă la natura legăturii chimice în clustere metalice mici și corelația acesteia cu activitatea catalitică, studiile asupra căilor de reacție și a barierelor de activare în anumite reacții, inclusiv caracterizarea intermediarilor, identificarea și caracterizarea pe cale spectroscopică a unor molecule legate între ele prin legături slabe (CO_2.NCH), culegerea de date spectroscopice exacte asupra unor clase de molecule mici (hidruri alcaline, dimeri, hidroxizi ai elementelor alcalino-pămîntoase), caracterizarea proceselor de transfer de energie prin obținerea paralelă de date teoretice și experimentale asupra suprafețelor de energie potențială pentru sisteme moleculare identice și utilizarea acestora pentru prezicerea căilor de reacție posibile etc.

Poate că cel mai reprezentativ exemplu asupra rezultatelor remarcabile dobîndite în urma simbiozei dintre teorie și experiență în cazul moleculelor mici îl constituie clusterele metalice, care joacă un rol bine cunoscut și important în reacțiile catalitice. Procedeele experimentale puse la punct în ultimii ani permit formarea controlată a unor clustere de 2 pînă la 100 de atomi din orice element în fascicule moleculare suprarăcite. Pe de altă parte, metodele cuanto-chimice permit caracterizarea exactă a proprietăților electronice doar pentru clustere mici, care nu depășesc 100 de atomi. Confruntarea rezultatelor obținute pînă acum pe aceste două căi a facilitat mult înțelegerea reactivității unor astfel de clustere pentru gaze în funcție de mărimea clusterului, o problemă a cărei elucidare poate aduce multă lumină în optimizarea proceselor catalitice.

Lucrarea cuprinde 16 contribuții de acest fel, selectate de editor dintre cele aproximativ 80 de lucrări prezentate la Simpozion, în așa fel încît să reprezinte aproape toate aspectele și metodele chimiei cuantice moderne. Cartea se adresează, în primul rînd, cercetătorilor teoreticieni și experimentatori din domeniul structurii moleculelor mici.

A. BUTUCELEA

CONSTANTIN CALISTRU
STELIAN PETRESCU
ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
NECULAI PAŞCANU

Analiza procesului tehnologic de obţinere a acidului sulfuric în vederea micşorării coeficienţilor de consum de materiale

C.Z.: 661,25:66.012.2

Se stabileşte, pe baza metodei modelului matematic de bilanţ de masă (M.M.B.M.) o relaţie de calcul pentru coeficientul de consum specific al sulfului, corespunzător unei linii tehnologice de obţinere a acidului sulfuric oleum, cu funcţionare în dublă cataliză. Prin intermediul calculatorului se studiază influenţa unor parametri asupra coeficientului de consum specific al sulfului şi se indică căile de micşorare a acestuia.

A mathematic equation is determined for the calculation of the specific consumption coefficient of the sulphur corresponding to a manufacturing method of the fuming sulphuric acid, based on double catalysis based on the mathematic mass balance method (M.M.B.M.). A computer was used to study the influence of some parameters on the specific consumption coefficient of the sulphur, and this study establishes some means of reducing this coefficient.

На основе метода математической модели материального баланса (M.M.B.M.) устанавливается расчетое соотношение для расходного коэффициента серы, соответствующее технологической линии получения серной кислоты олеума с двойным катализом. При помощи калькулятора изучается влияние некоторых параметров на расходный коэффициент серы и указываются пути его понижения.

Ritmul înalt al dezvoltării industriei chimice din ţara noastră impune sporirea necesarului de resurse materiale, care, în mod natural fiind limitate, determină o preocupare permanentă pentru reducerea consumurilor de materii prime. În acest context, în literatura de specialitate se prezintă o serie de metode pe baza cărora pot fi stabilite căile pentru reducerea consumurilor de materii prime [2—5]. Utilizînd metoda M.M.B.M. (modelul matematic de bilanţ de masă), în această lucrare se stabileşte o relaţie de calcul al coeficientului de consum specific al sulfului din cadrul unei linii de obţinere a acidului sulfuric oleum. Analiza la calculator a coeficientului de consum al sulfului indică posibilităţile de micşorare a acestuia.

Stabilirea relaţiei de calcul al coeficientului de consum al sulfului

Metoda M.M.B.M. presupune elaborarea într-o primă etapă a modelului matematic de bilanţ de masă pe întreaga linie tehnologică, pe baza căruia se stabilesc relaţiile de calcul a coeficienţilor de consum de materiale [2, 4, 5].

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, ing. STELIAN PETRESCU, conf. dr. ing. ION GRIGORIU şi dr. ing. ION BALASANIAN, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. NECULAI PAŞCANU. Centrala Industrială de Fire şi Fibre Chimice — Săvineşti.

Conform acestei metode, pentru procesul tehnologic global (P.T.G.). „Obţinere acid sulfuric oleum", s-au stabilit următoarele procese tehnologice componente (P.T.C.) (fig. 1):

— obţinere gaze sulfuroase;
— oxidare SO_2;
— absorbţie SO_3 + uscare aer.

De asemenea, s-au stabilit procesele componente (P.C.) pentru fiecare P.T.C. care sînt indicate în figura 1. S-au elaborat apoi modelele matematice de bilanţ la nivelul fiecărui P.C., P.T.C. şi P.T.G. Pentru aceasta s-au stabilit ecuaţiile caracteristice, procesele elementare şi ecuaţiile independente, relaţiile de definiţie a gradelor de transformare la nivelul P.C. Pe baza relaţiilor de concretizare, s-a stabilit M.M.B.M. primar şi, apoi, pe baza relaţiilor de transformare, s-au elaborat M.M.B.M. secundar la nivelul fiecărui P.C., P.T.C. şi în final P.T.G.

În cele ce urmează se exemplifică metoda de obţinere a M.M.B.M. primar pentru P.C. —„Oxidare I" din cadrul P.T.C. — „Oxidare SO_2".

Ecuaţia caracteristică a procesului component oxidare I poate fi redată sub forma:

$$[SO_2 + O_2 + N_2]_g + [K]_s \rightarrow [SO_3 + SO_2 + O_2 + N_2]_g + [K]_s \quad (1)$$

Procesele elementare de transformare care au loc sînt:

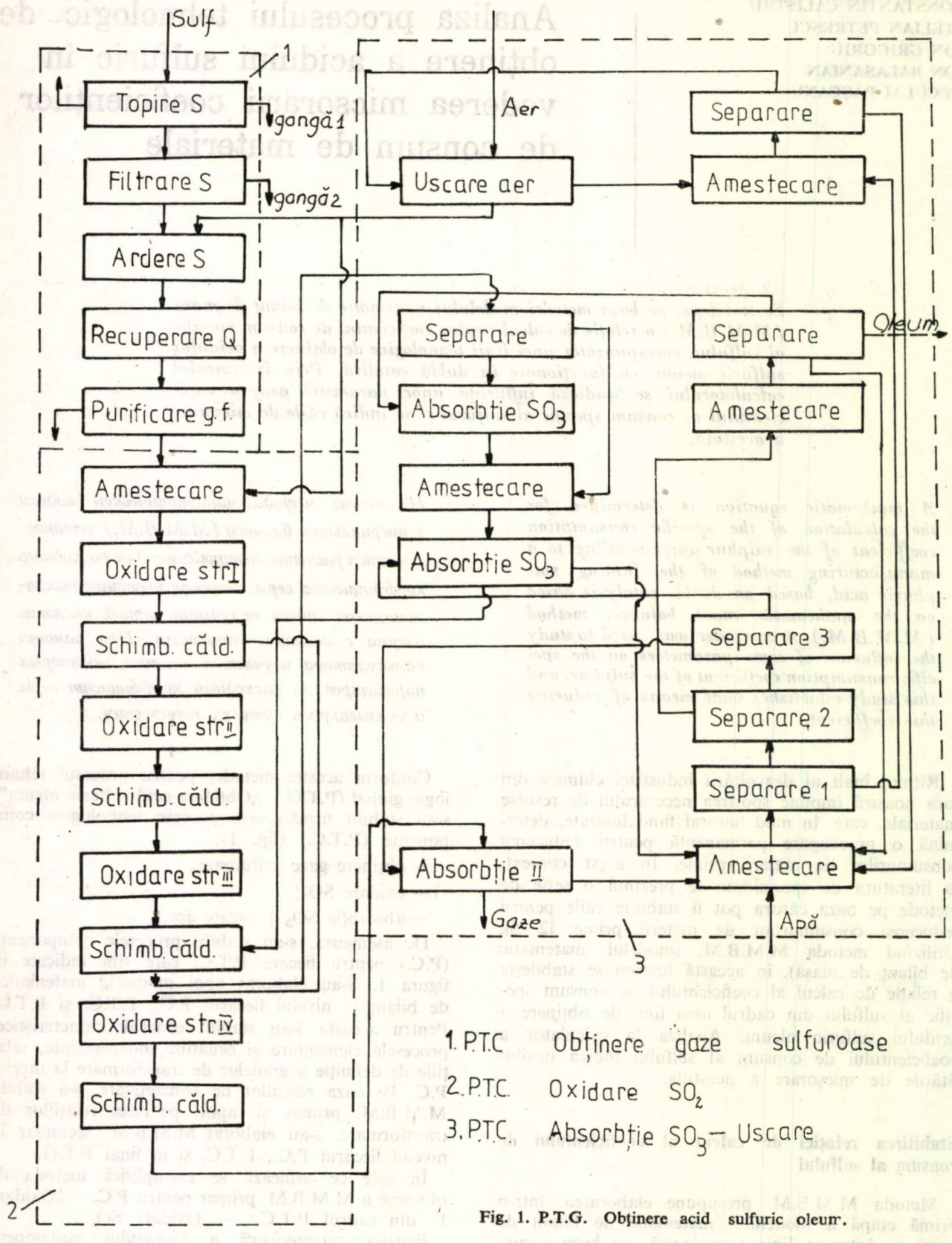


Fig. 1. P.T.G. Obținere acid sulfuric oleum.

$$SO_{2\,[lg]} \rightleftarrows [SO_2]_{ads} \quad (2)$$

$$O_{2\,[lg]} \rightleftarrows 2\,[O]_{ads} \quad (3)$$

$$[SO_2]_{ads} + [O]_{ads} \rightleftarrows [SO_3]_{ads} \quad (4)$$

$$[SO_3]_{ads} \rightleftarrows SO_{3\,[lg]} \quad (5$$

Pentru stabilirea M.M.B.M. se consideră următoarea ecuație stoichiometrică independentă:

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows SO_3 \quad (6)$$

Se defineşte apoi, pe baza acestei ecuaţii, gradul de transformare a SO_2:

Din relaţia (7) rezultă M.M.B.M. primar pentru P.C. „Oxidare I", redat în tabelul 1.

$$\eta^1_{SO_2} = \frac{n^{02}_{SO_2} - n^2_{SO_2}}{n^0_{SO_2}} = \frac{n^{02}_{O_2} - n^2_{O_2}}{1/2\, n^{02}_{SO_2}} = \frac{n^2_{SO_2}}{n^{02}_{SO_2}} \qquad (7)$$

Din M.M.B.M. secundar s-a obţinut apoi relaţia (8) pentru calculul coeficientului de consum al sulfului:

$$C_S = \frac{400 \cdot \dfrac{\overline{X}_S - \overline{X}_1}{\overline{X}^0_S - \overline{X}_1} \cdot \dfrac{\overline{X}^S_1 - \overline{X}_2}{\overline{X}_S - \overline{X}_2} \left[1 - \dfrac{m^{0U}_{[\,]\,l} \left(\overline{X}^{0U}_{H_2SO_4} - \overline{X}^U_{H_2SO_4} \right)}{\overline{X}^U_{H_2SO_4}} - m^d_{H_2O} \right]}{\alpha_1 \cdot \eta_S \cdot \left\{ \left(\eta^4_{SO_2} - \eta^3_{SO_2} \right) \cdot \eta^2_{SO_2} + \left[(1-\alpha_2)\left(1 - \eta^1_{SO_2}\right) + \alpha_2 \right] \cdot \eta^3_{SO_2} \cdot \left[\eta^{1*}_{SO_2} + \left(1 - \eta^{1*}_{SO_2}\right) \cdot \eta^2_{SO_2} \right] + (1-\alpha_2) \cdot \eta^3_{SO_2} \cdot \eta^1_{SO_2} \right\}} \qquad (8)$$

unde:

$$\alpha_1 = \frac{V^0_{[\,]g}}{V^0_{aer}} \qquad \alpha_2 = \frac{V^1_{[\,]g}}{V^0_{[\,]g}}$$

$$\eta_S = \frac{X^{02}_{SO_2}}{1 + X^{01}_{SO_2}} \cdot \left(1{,}4285 \cdot \frac{V^0_{aer}}{m_{[\,]S} \cdot \overline{X}^S_1} + 1 \right)$$

$$\eta^3_{SO_2} = \frac{X^{01}_{SO_2} - \alpha_1 \cdot X^3_{SO_2}}{X^{01}_{SO_2}\left(1 - 0{,}5 \cdot X^3_{SO_2}\right)} \qquad \eta^4_{SO_2} = \frac{X^{01}_{SO_2} - \alpha_1 \cdot X^4_{SO_2}}{X^{01}_{SO_2}\left(1 - 0{,}5 \cdot X^4_{SO_2}\right)}$$

$$\eta^{1*}_{SO_2} = \frac{X^{01*}_{SO_2} - X^{1*}_{SO_2}}{X^{01*}_{SO_2}\left(1 - X^{1*}_{SO_2}\right)} \qquad \eta^1_{SO_2} = \frac{X^{01}_{SO_2} - X^1_{SO_2}}{X^{01}_{SO_2}\left(1 - X^1_{SO_2}\right)}$$

$$\eta^2_{SO_2} = \frac{X^{02}_{SO_2} - X^2_{SO_2}}{X^{02}_{SO_2}\left(1 - X^2_{SO_2}\right)}$$

La stabilirea relaţiei (8) pentru calculul coeficientului de consum al sulfului s-au neglijat pierderile de sulf datorate absorbţiei SO_2 în acid sulfuric, formării ceţii de acid sulfuric, condensării acidului sulfuric n conductele de gaze şi în schimbătoarele de căldură. pentru gaze.

În continuare, utilizînd calculatorul, s-a stabilit influenţa unor parametri asupra coeficientului de consum specific al sulfului şi căile pentru micşorarea acestuia.

Astfel, s-a studiat influenţa concentraţiei iniţiale a sulfului ($\overline{X}^0_S$), a gradului de transformare a sulfului în P.C. „Ardere sulf" (η_S) şi a gradului de transformare a SO_3 în P.C. „Absorbţie II" asupra coeficientului de consum al sulfului, în cazul unei instalaţii de acid sulfuric cu funcţionare în dublă cataliză, care produce acid sulfuric oleum 20% SO_3L.

În vederea analizei pe calculator s-au utilizat următoarele date de intrare:

$$\overline{X}_S = 0{,}99;\ \overline{X}^S_1 = 0{,}996;\ \overline{X}_1 = \overline{X}_2 = 0{,}8;\ \alpha_1 = 1{,}13;$$

$$\alpha_2 = 0{,}3;\ \eta^3_{SO_2} = 0{,}93;\ \eta^4_{SO_2} = 0{,}99;\ \eta^1_{SO_3} = 0{,}7;$$

$$\eta^{1*}_{SO_3} = 0{,}99.$$

Aceste date reprezintă valori posibile ale parametrilor respectivi în cadrul instalaţiilor industriale.

Rezultatele obţinute la calculator s-au prelucrate sub forma curbelor $C_s = f(\eta^2_{SO_3})$ (fig. 2—4).

După cum se observă din diagramele din fig. 2—4 consumul specific al sulfului scade lent cu creşterea

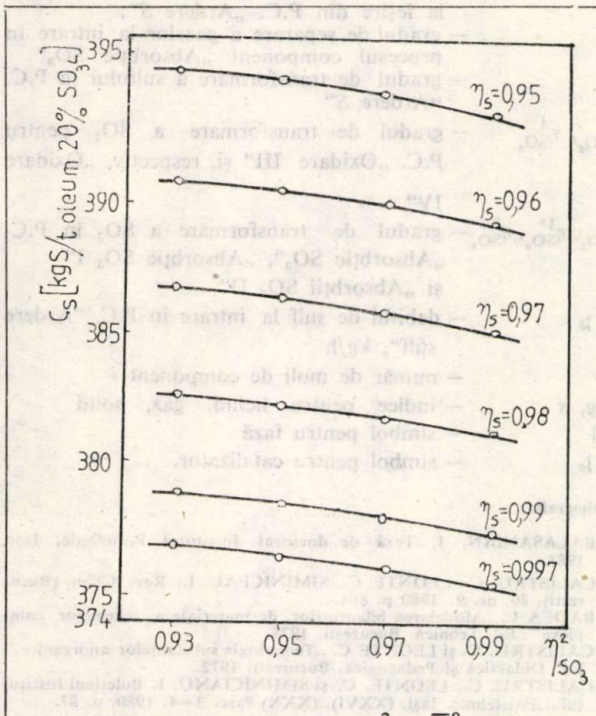


Fig. 2. Dependenţa C_s — $\eta^2_{SO_3}$, $\overline{X}^0_s = 0{,}96$.

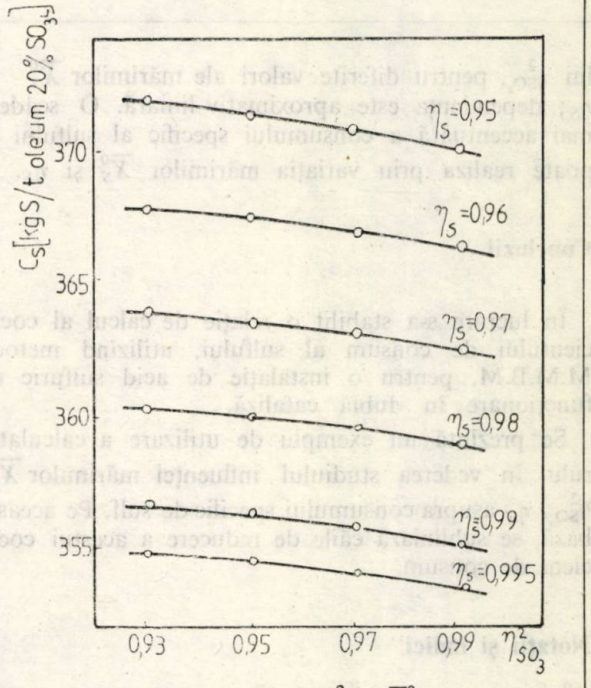


Fig. 3. Dependenţa C_s — $\eta^2_{SO_3}$, $\overline{X}^0_s = 0{,}97$.

Tabelul 1

M.M.B.M. PRIMAR PENTRU P.C. „OXIDARE I"

Component	Materiale intrate	Materiale ieşite
SO_2	$n^{02}_{SO_2} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{SO_2} \alpha_1$	$n^{2}_{SO_2} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{SO_2}(1 - \eta^{1}_{SO_2}) \alpha_1$
SO_3	—	$n^{2}_{SO_3} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{SO_3} \cdot \alpha_1 \cdot \eta^{1}_{SO_2}$
O_2	$n^{02}_{SO_2} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{O_2} \cdot \alpha_1$	$n^{2}_{O_2} = n^{01}_{[]g} \cdot \alpha_1 (X^{02}_{O_2} - 0{,}5 \cdot X^{02}_{SO_2} \cdot \eta^{1}_{SO_2})$
H_2	$n^{02}_{N_2} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{N_2} \cdot \alpha_1$	$n^{2}_{N_2} = n^{01}_{[]g} \cdot X^{02}_{N_2} \cdot \alpha_1$
Total	$n^{02}_{[]g} = n^{01}_{[]g} \cdot \alpha_1$	$n^{2}g = n^{01}_{[]g} \cdot \alpha_1 (1 - 0{,}5 \cdot X^{02}_{SO_2} \cdot \eta^{1}_{SO_2})$

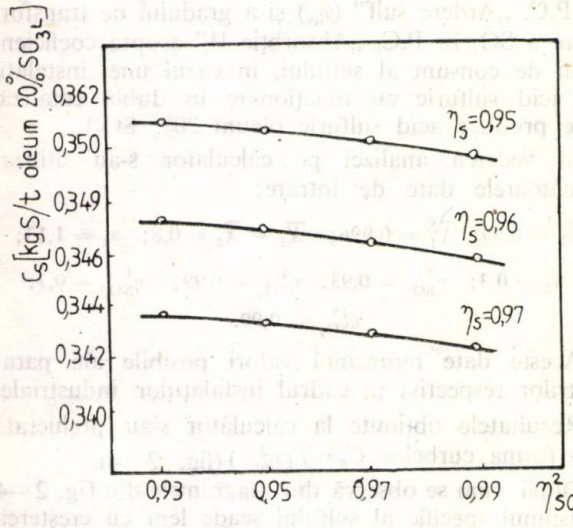


Fig. 4. Dependenţa C_s — $\eta^2_{SO_3}$, $\overline{X}^0_s$ = 0,98.

lui $\eta^2_{SO_3}$, pentru diferite valori ale mărimilor $\overline{X}^0_S$ şi η_S; dependenţa este aproximativ liniară. O scădere mai accentuată a consumului specific al sulfului se poate realiza prin variaţia mărimilor $\overline{X}^0_S$ şi η_S.

Concluzii

În lucrare s-a stabilit o relaţie de calcul al coeficientului de consum al sulfului, utilizînd metoda M.M.B.M. pentru o instalaţie de acid sulfuric cu funcţionare în dublă cataliză.

Se prezintă un exemplu de utilizare a calculatorului în vederea studiului influenţei mărimilor $\overline{X}^0_S$, $\eta^2_{SO_3}$, η_S asupra consumului specific de sulf. Pe această bază, se subliniază căile de reducere a acestui coeficient de consum.

Notaţii şi indici

V^0_{aer} — debitul de aer necesar pentru P.C. „Ardere S", Nm³/h

$V^0_{[]g}$ — debitul de gaze sulfuroase la ieşirea din procesul component „Amestecare", Nm³/h

$V^1_{[]g}$ — debitul de gaze sulfurice la intrare în P.C. „Absorbţie SO_3" Nm³/h

$m^{0U}_{[]l}$ — masa de acid sulfuric recirculat în P.C. „Uscare aer" raportată la masa de produs finit, kg acid/t acid sulfuric oleum

$m^d_{H_2O}$ — masa de apă necesară pentru absorbţia SO_3 raportată la masa de produs finit, kg apă/t acid sulfuric oleum

$\overline{X}_s$, $\overline{X}^s_1$, $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ — fracţiile de masă ale sulfului după topire, filtrare şi, respectiv, din ganga rezultată la topire şi filtrare sulf

$\overline{X}^{01}_{SO_2}$, $X^{02}_{SO_2}$, $X^{03}_{SO_2}$, $X^{4}_{SO_2}$ — fracţiile molare ale SO_2 la ieşire din P.C. „Ardere S", la intrare în P.C. „Oxidare I", la ieşire din P.C. „Oxidare III" şi, respectiv, la ieşire din P.C. „Oxidare IV"

$X^{01}_{SO_3}$, $X^{1}_{SO_3}$, $X^{01*}_{SO_3}$, $X^{1*}_{SO_3}$, $X^{02}_{SO_3}$, $X^{2}_{SO_3}$ — fracţiile molare ale SO_3 la intrare şi ieşire din P.C. „Absorbţie SO_3 „Absorbţia SO_3 I" şi „Absorbţie SO_3 II"

α_1 — coeficientul de amestecare cu aer a gazelor la ieşire din P.C. „Ardere S";

α_2 — gradul de separare a gazelor la intrare în procesul component „Absorbţie SO_3"

η_S — gradul de transformare a sulfului în P.C. "Ardere S"

$\eta^3_{SO_2}$, $\eta^4_{SO_2}$ — gradul de transformare a SO_2 pentru P.C. „Oxidare III" şi, respectiv, „Oxidare IV".

$\eta^1_{SO_3}$, $\eta^{1*}_{SO_3}$, $\eta^2_{SO_3}$ — gradul de transformare a SO_3 în P.C. „Absorbţie SO_3", „Absorbţie SO_3 I" şi „Absorbţii SO_3 II".

$m_{[]S}$ — debitul de sulf la intrare în P.C. "Ardere sulf", kg/h

n_i — număr de moli de component i

l, g, s — indice pentru lichid, gaz, solid

[ ] — simbol pentru fază

$[K]_s$ — simbol pentru catalizator.

Bibliografie

1. BALASANIAN, I. Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Iaşi, 1981.
2. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEAU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr. 9, 1980 p. 864.
3. BADEA L. „Modelarea bilanţurilor, de materiale a schemelor complexe", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
4. CALISTRU, C. şi LEONTE C. „Tennologia substanţelor anorganice," Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
5. CALISTRU, C., LEONTE, C, şi SIMINICIANU, I. Buletinul Institutului Politehnic, Iaşi, (XXVI), (XXX) fasc. 3—4, 1980, p. 87.

Intrat în redacţie 5.VII.1984

DAN GEANĂ

O nouă ecuaţie de stare pentru fluide.

I. Aplicaţii la calcule PVT pentru fluide pure

C.Z.: 54-14

Se prezintă o modificare esenţială a ecuaţiei de stare Himpan, care conduce la o nouă ecuaţie cubică de stare aplicabilă fluidelor pure pe tot domeniul de densităţi, deci şi lichidelor. Ecuaţia este extinsă pentru aplicaţii la amestecuri prin introducerea de reguli de amestecare. Se discută rezultatele aplicării noii ecuaţii de stare la calcule PVT la argon, etilenă, amoniac şi izopentan, comparativ cu datele experimentale şi cu alte ecuaţii de stare.

An essential modification is made of Himpan's equation of state which leads to a new cubic equation of state. The new equation can be applied to fluids in the whole range of densities. An extension of equation is given for applications to mixtures by introducing suitable mixing rules. The results of the application of the new equation to PVT calculations with argon, ethylene, ammonia and isopentane are discussed by comparison to reliable experimental data and other equations of state.

Излагается существенная модификация уравнения состояния Химпана, приводящая к новому кубическому уравнению состояния, применяемому для чистых флюидов по всей области плотностей, значит и для жидкостей. Уравнение расширено для использования в случае смесей, введя правила смешения. Обсуждаются результаты применения нового уравнения состояния для расчета PVT для аргона, этилена, аммиака и изопентана в сравнении с экспериментальными данными и другими уравнениями состояния.

Din 1873, cînd van der Waals a prezentat ecuaţia sa de stare, au fost făcute numeroase încercări de a reprezenta comportarea fluidelor prin ecuaţii presiune — volum — temperatură *(PVT)*, menţinîndu-se semnificaţia fizică şi simplitatea algebrică a modelului iniţial. O serie de lucrări recente [1—3] au prezentat analize ale ecuaţiilor de stare cubice, indicînd noi direcţii de perfecţionare a modelului şi clarificînd unele aspecte legate de posibilităţile acestuia în aplicaţii.

Într-o lucrare anterioară [4], s-a prezentat o transformare prin reducere a unei ecuaţii de stare sugerată de Himpan [5]. Unele aplicaţii ale acestei ecuaţii de stare la calculul factorului de compresibilitate şi a fugacităţii gazelor la presiuni înalte au fost, de asemenea, prezentate în lucrări anterioare [6, 7]. Rezultatele au fost în bună concordanţă cu datele experimentale la gaze pure, dar ecuaţia se dovedea nesatisfăcătoare la densităţi în domeniul lichidului.

În această lucrare, se propune o modificare esenţială a ecuaţiei de stare Himpan, care conduce la o nouă ecuaţie de stare aplicabilă fluidelor pure pe tot domeniul de densităţi, deci şi lichidelor. Ecuaţia este extinsă pentru aplicaţii la amestecuri de fluide, prin introducerea de reguli de amestecare referitoare la constantele fluidelor pure. Î această primă parte, sînt discutate cîteva exemple de aplicare a ecuaţiei de stare la calcule *PVT*, la fluide pure. Rezultatele obţinute cu noua ecuaţie sînt comparate cu cele date de alte ecuaţii de stare din literatură.

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Fluide pure

Pentru fluide pure, se consideră următoarea modificare a ecuaţiei de stare Himpan:

$$P = \frac{RT}{V-\beta} - \frac{\alpha/T^m}{(V-\gamma)(V-\delta)} \qquad (1)$$

care conţine faţă de ecuaţia originală [5] un nou parametru, m. Ecuaţia (1) se încadrează în forma generală dată de Martin, corespunzînd ecuaţiei (7) din lucrarea [1]. Deosebirea constă în faptul că asupra constantelor β, γ, δ nu se introduce la acest stadiu nici o restricţie. Impunînd restricţiile $-\gamma = (1+\sqrt{2})\beta$ şi $-\delta = (1-\sqrt{2})\beta$, ecuaţia (1) s-ar reduce la forma propusă de Peng şi Robinson [8]. Pentru $\gamma = -\beta$ şi $\delta = 0$ ar rezulta ecuaţia Redlich-Kwong [9] etc. În anexă este prezentată detaliat reducerea la o ecuaţie Martin — [1], ecuaţia (93) — a expresiei (1), pe baza procedurii din această lucrare.

Trecînd la coordonate reduse P_r, T_r şi V_r:

$$P_r = P/P_c,\ V_r = V/V_c;\ T_r = T/T_c \qquad (2)$$

şi introducînd factorul de compresibilitate critic, Z_c:

$$Z_c = P_c V_c / R T_c \tag{3}$$

se obţine forma redusă [4]:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c (V_r - b')} - \frac{a'/T_r^m}{(V_r - c')(V_r - d')} \tag{4}$$

cu:

$$a' = \alpha/\left(P_c T_c^m V_c^2\right);\ b' = \beta/V_c;\ c' = \gamma/V_c;\ d' = \delta/V_c$$

sau:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c (V_r - B')} - \frac{A'/T_r^m}{(V_r - D')^2 + C'} \tag{5}$$

cu:

$$A' = a';\ B' = b';\ C' = -(c' - d')^2/4;\ D' = (c' + d')/2$$

În această formă redusă, ecuaţia trebuie să satisfacă condiţiile:

$$\left.\begin{aligned} &P_r = 1;\ V_r = 1,\ T_r = 1 \\ &(\partial P_r/\partial V_r)_{T_r} = 0;\ V_r = 1,\ T_r = 1 \\ &\left(\partial^2 P_r/\partial V_r^2\right)_{T_r} = 0;\ V_r = 1,\ T_r = 1 \\ &\alpha_c = (\partial P_r/\partial T_r)_{V_r};\ V_r = 1,\ T_r = 1 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

unde expresia α_c constituie criteriul lui Riedel [10].

Condiţiile (6) conduc la sistemul de ecuaţii:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_c &= \frac{1}{Z_c(1 - B')} + \frac{A'm}{(1 - D')^2 + C'} \\ 1 &= \frac{1}{Z_c(1 - B')} - \frac{A'}{(1 - D')^2 + C'} \\ 0 &= \frac{1}{Z_c(1 - B')^2} + \frac{2A'(1 - D')}{[(1 - D')^2 + C']^2} \\ 0 &= \frac{2}{Z_c(1 - B')^3} - \frac{2A'[3(1 - D')^2 - C']}{[(1 - D')^2 + C']^3} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

a cărui soluţie este:

$$\left.\begin{aligned} A' &= \frac{(\alpha_c - 1)^3}{Z_c^2(\alpha_c + m)^3} \\ B' &= 1 - \frac{1 + m}{Z_c(\alpha_c + m)} \\ C' &= \frac{(\alpha_c - 1)(3m + 4 - \alpha_c)}{4Z_c^2(\alpha_c + m)^3} \\ D' &= 1 - \frac{\alpha_c - 1}{2Z_c(\alpha_c + m)} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Parametrii ecuaţiei, A', B', C', D' sînt exprimaţi, astfel, în funcţie de Z_c, α_c şi m. Se remarcă faptul că, pentru $m = 1$, ecuaţiile menţionate se reduc la ecuaţia (9a–d) din lucrarea [4].

Mărimile Z_c şi α_c pot fi calculate, la rîndul lor, din date critice P_c, V_c T_c, şi temperatura normală de fierbere T_f; α_c se poate calcula cu expresii ca [11]:

$$\alpha_c = 0{,}9076\,[1 + T_f (T_c - T_f)^{-1} \ln P_c] \tag{9}$$

cu P_c în atm, sau [12]:

$$\alpha_c = (0{,}315\,\Psi_b + \ln P_c)/\left(0{,}0838\,\Psi_b - \ln T_{f_r}\right) \tag{10}$$

cu:

$$\Psi_b = -35 + \frac{36}{T_{f_r}} + 42\,T_{f_r} - T_{f_r}^6$$

unde T_{f_r} este temperatura de fierbere redusă.

De asemenea, valoarea α_c poate fi obţinută din diagrama generalizată a presiunii de vapori [1].

Se poate obţine şi forma redusă:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A/T_r^m}{(U + D)^2 + C} \tag{11}$$

după schimbarea de variabilă:

$$U = Z_c (V_r - 1) \tag{12}$$

Noile constante A, B, C, D depind numai de α_c şi m:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3};\quad B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \\ C &= \frac{(\alpha_c - 1)^2(3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3};\quad D = \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Desigur, pentru $m = 1$, se regăsesc expresiile (14) din [4], între constantele A, B, C şi D existînd relaţiile [6]:

$$A = (1 - B)^3,\ C = (1 - B)^2(B - 1/4),\ D = (1 - B)/2 \tag{14}$$

Noua ecuaţie de stare prezintă posibilităţi mai bune prin introducerea parametrului m. Aplicarea ecuaţiei de stare va stabili în ce măsură valoarea parametrului m poate fi stabilită direct, sau va rezulta din regresie pe date experimentale. Ecuaţia în forma redusă (11) este cubică în volum, rădăcinile fiind calculabile prin metode standard. Rădăcina reală cea mai mare se atribuie volumului gazului, iar cea mai mică, volumului lichidului pentru $T < T_c$. Volumul molar şi factorul de compresibilitate se obţin cu expresiile:

$$\left.\begin{aligned} V &= V_c (U/Z_c + 1) \\ Z &= (U + Z_c) P_r / T_r \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Coeficientul de fugacitate este calculabil pornind de la expresia:

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln Z + \int_V^\infty (P/RT - 1/V)\,\mathrm{d}V;$$

T = constant.

Trecînd la coordonate reduse şi integrînd (avînd în vedere că $Z \to 1$ cînd $P \to 0$ şi $V \to \infty$):

$$\ln \varphi = (U + Z_c)\frac{P_r}{T_r} - 1 - \ln\left[\frac{(U + B)P_r}{T_r}\right] - \frac{AE}{T_r^{m+1}} \tag{16}$$

expresia E depinzînd de semnul lui C:

$$E = \frac{1}{\sqrt{C}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{C}}{U + D};\ \text{pentru } C > 0 \tag{17}$$

$$E = \frac{1}{2\sqrt{-C}} \ln \frac{U + D + \sqrt{-C}}{U + D - \sqrt{-C}};\ \text{pentru } C < 0 \tag{18}$$

$$E = \frac{1}{U + D};\ \text{pentru } C = 0 \tag{19}$$

Este interesant de remarcat că altă funcție decît T^{-m} poate fi introdusă în ecuația (1). De exemplu, o funcție de tip S o a v e [13], $f(T_r) = [1 + m'(1 - T_r^{0,5})]^2$, conduce la aceleași expresii (13) cu $m = m'$. Pentru $T_r \neq 1$ rezultatele vor fi, desigur, diferite.

Amestecuri de fluide

Pentru aplicare la amestecuri, este necesară introducerea unor reguli de amestecare referitoare la constantele ecuației de stare. Pentru aceasta, ecuația de stare este readusă la forma normală:

$$P = \frac{RT}{V - \frac{Z_c RT_c}{P_c} B'} - \frac{A'' Z_c^2 R^2 T_c^2 / P_c}{\left(V - \frac{Z_c RT_c}{P_c} D'\right)^2 + \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{P_c^2} C'} \tag{20}$$

cu:

$$A'' = A'/T_r^m.$$

Pentru o substanță, i, ecuația (20) se poate scrie:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{(V - d_i)^2 + c_i} \tag{21}$$

Pentru amestec, se pot considera regulile de combinare de tip van der Waals, constantele de volum combinate liniar, iar celelalte pătratic. Astfel:

$$a = A''_m Z^2_{c_m} T^2_{c_m} / P_{c_m} =$$

$$= \sum_i \sum_j X_i X_j \left(A''_i \cdot A''_j\right)^{1/2} Z_{c_i} T_{c_i} \left(P_{c_i}\right)^{-1/2} Z_{cj} T^{cj} \left(P_{cj}\right)^{\frac{-1}{2}}$$

$$b = B'_m Z_{c_m} T_{c_m} / P_{c_m} = \sum_i X_i B'_i Z_{c_i} T_{c_i} / P_{c_i} \tag{22}$$

$$c = C'_m Z^2_{c_m} T^2_{c_m} / P^2_{c_m} = \pm$$

$$\pm \sum_i \sum_j X_i X_j \left(|C'_i| \cdot |C'_j|\right)^{1/2} Z_{c_i} T_{c_i} P_{c_i}^{-1} Z_{c_j} T_{c_j} P_{c_j}^{-1}$$

$$d = D'_m Z_{c_m} T_{c_m} / P_{c_m} = \sum_i X_i D'_i Z_{c_i} T_{c_i} / P_{c_i}$$

Semnul pozitiv apare în relația pentru C'_m, dacă C'_i, $C'_j > 0$, iar cel negativ, dacă una din constantele C'_i sau C'_j, sau ambele sînt negative.

Desigur, se pot considera și reguli de amestecare mai complexe, bazate pe conceptul de compoziție locală, de exemplu, de tip NRTL (non-random two liquids) [14] sau DDLC (density-dependent local composition) [15–17].

Ecuația de stare pentru amestec este:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V - d)^2 + c} \tag{23}$$

Calculul coeficientului de fugacitate se poate face pe baza relației:

$$\ln \varphi_i = \int_\infty^v \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j}\right] dv - \ln \frac{Pv}{nRT} \tag{24}$$

unde $v = nV$ și $n = \Sigma n_i$.

Expresia care se obține este:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V - b} + \frac{b + n\frac{\partial b}{\partial n_i}}{V - b} - \left(2a + n\frac{\partial a}{\partial n_i}\right)\frac{E}{RT} - \frac{a\left(d + n\frac{\partial d}{\partial n_i}\right)}{RT[(V - d)^2 + c]} - \frac{a\left(2c + n\frac{\partial c}{\partial n_i}\right)}{2RTc}\left[\frac{V - d}{(V - d)^2 + c} - E\right] - \ln \frac{PV}{RT} \tag{25}$$

cu:

$$E = \frac{1}{2\sqrt{-c}} \ln \frac{V - d + \sqrt{-c}}{V - d - \sqrt{-c}}, \text{ pentru } c < 0 \tag{26}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{c}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{c}}{V - d}, \text{ pentru } c > 0 \tag{27}$$

Pentru $c = 0$, se obține expresia:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V - b} + \frac{b + n\frac{\partial b}{\partial n_i}}{V - b} - \frac{2a + n\frac{\partial a}{\partial n_i}}{RT(V - d)} - \frac{a\left(d + n\frac{\partial d}{\partial n_i}\right)}{RT(V - d)^2} - \ln \frac{PV}{RT} \tag{28}$$

Din expresiile (25, 28) rezultă pentru fluide pure ecuația echivalentă relației (16):

$$\ln \varphi = \ln \frac{V}{V - b} + Z - 1 - \ln Z - \frac{aE}{RT}$$

cu E dat de ecuațiile (26, 27). Pentru $c = 0$, rezultă expresia $E = 1/(V - d)$.

Aplicații la calcule PVT

Ecuația de stare (1) în forma redusă (11) a fost aplicată la calcule PVT pentru diferite fluide pure. S-a preferat, pentru comparație cu datele experimentale, calculul presiunii pentru valori date V, T, care constituie un test mai sever al capacității ecuației de stare, în special în domeniul lichidului. Este posibilă, astfel, și compararea directă cu alte ecuații din literatură [1].

Tabelul 1 prezintă rezultatele obținute cu noua ecuație de stare pentru izoterma critică a argonului. Sînt redate pentru comparație cu datele experimentale valorile P_r pentru $m = 2{,}5$; 1; 0,55; 0,15 și 0,1. Se prezintă, de asemenea, valorile calculate cu ecuația Martin [1] și Peng-Robinson [8]. Este de remarcat efectul parametrului m:

— la valori mari, ecuația reprezintă foarte bine domeniul de densități $V > V_c$ (de exemplu, $m = 2{,}5$ sau $m = 1$);

— la valori mici, ecuația reprezintă bine întregul domeniu de densități (de exemplu, $m = 0{,}1$). Erorile

Tabelul 1

IZOTERMA CRITICĂ PENTRU Ar. $T_c = 150{,}86$ K, $P_c = 48{,}34$ atm $\rho_c = 13{,}41$ mol/dm³, $Z_c = 0{,}29121$, $T_f = 87{,}3$ K, $\alpha_c = 5{,}7422$

COMPARAREA PRESIUNILOR REDUSE CALCULATE CU DIFERITE VALORI ALE PARAMETRULUI m CU DATELE EXPERIMENTALE

V_r	p_r^{exp}*	$p_r^{m=2,5}$	ε, %	$p_r^{m=1}$	ε, %	$p_r^{m=0,55}$	ε, %	$p_r^{m=0,15}$	ε, %	$p_r^{m=0,1}$	ε, %	p_r^{D} Martin	ε, %
100	0,03395	0,03396	+0,03	0,03392	−0,09	0,03389	−0,17	0,03384	−0,32	0,03383	−0,35	0,03394	−0,03
20	0,16209	0,16224	+0,09	0,16149	−0,37	0,16077	−0,81	0,15976	−1,43	0,15960	−1,53	0,16189	−0,12
10	0,30565	0,30599	+0,11	0,30348	−0,71	0,30112	−1,48	0,29785	−2,55	0,29734	−2,72	0,30503	−0,20
5	0,54073	0,54127	+0,10	0,53444	−1,16	0,52835	−2,29	0,51993	−3,84	0,51861	−4,09	0,54004	−0,13
2,5	0,83421	0,83396	−0,03	0,82376	−1,25	0,81512	−2,29	0,80280	−3,76	0,80082	−4,00	0,83827	+0,49
1/0,6	0,9632	0,95922	−0,41	0,95355	−1,00	0,94872	−1,50	0,94133	−2,27	0,94008	−2,40	0,96797	+0,50
1/0,8	0,99559	0,99587	+0,03	0,99486	−0,07	0,99396	−0,16	0,99243	−0,31	0,99216	−0,34	0,99929	+0,37
1/0,9	0,99946	0,99954	+0,008	0,99939	−0,007	0,99926	−0,02	0,99903	−0,04	0,99898	−0,05	1,0000	+0,06
1	0,99999	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0029	+0,29
1/1,1	1,0006	1,00037	−0,02	1,0005	−0,01	1,0007	+0,01	1,0010	+0.04	1,0011	+0,05	1,0176	+1,7
1/1,2	1,0058	1,0026	−0,32	1,0040	−0,18	1,0055	−0,03	1,0087	+0,29	1,0094	+0,36	1,0544	+4,8
1/1,4	1,0685	1,0169	−4,83	1,0283	−3,76	1,0420	−2,48	1,0775	+0,84	1,0864	+1,67	1,2401	+16,0
1/1,6	1,3426	1,0460	−22,1	1,0849	−19,2	1,1365	−15,3	1,3002	−3,16	1,3478	+0,38	1,6665	+24,0
1/1,8	2,1534	1,0886	−49,4	1,1789	−45,2	1,3136	−39,0	1,8453	−14,3	2,0303	−5,72	2,4740	+15,0
1/2	4,0319	1,1418	−71,7	1,3118	−67,4	1,5964	−60,4	3,0461	−24,4	3,6720	−8,92	3,8622	−4,2

* Date NBS după Martin [1]. p_r^D Martin — calculate cu ecuația Martin [1]

pentru domeniul $V > V_c$ se menţin acceptabile ($< 5\%$). Este foarte bine reprezentat domeniul critic, ceea ce nici o altă ecuaţie de stare cubică nu reuşeşte.

În tabelul 2, sînt redate valorile P_r calculate pentru o serie de izoterme în cazul argonului. Observaţiile făcute pentru izoterma critică se pot extinde şi la celelalte izoterme. Valoarea $m = 0{,}1$ conduce la realizarea unei concordanţe bune între valorile calculate şi cele experimentale ale presiunii reduse (P_r), pe tot domeniul de temperaturi şi densităţi studiat.

Nu s-a încercat o optimizare a parametrilor, dar trebuie avută în vedere, fie optimizarea valorii parametrului m pentru α_c calculat [de exemplu, cu ecuaţia (9)], fie optimizarea simultană a valorilor α_c şi m.

Calcule PVT au mai fost efectuate pentru o serie de substanţe. În tabelele 3—5 sînt redate unele rezultate pentru etilenă, amoniac şi izopentan pentru izoterme apropiate de cea critică. Valoarea $m = 0{,}15$ a fost găsită satisfăcătoare pentru tot domeniul de densităţi. Desigur, această valoare nu este optimă, dar la acest stadiu se încearcă obţinerea unei constante universale. Reprezentarea este bună pentru $V \leqslant V_c$, unde rezultatele obţinute cu noua ecuaţie de stare sînt superioare celorlalte ecuaţii (se pot vedea pentru comparaţie tabelele prezentate de Martin [1]). La valori $V > V_c$, se obţin rezultate mult mai bune pentru valori mai mari ale lui m ($m \geqslant 1$), în special pe izoterma critică. Pentru calcule PVT, se poate avea în vedere folosirea pentru domeniul $V \geqslant V_c$ a unei valori $m \geqslant 1$, iar pentru domeniul $V < V_c$, a unei valori $m = 0{,}1—0{,}2$.

Determinarea unei valori corespunzătoare pentru m se poate face prin înlocuirea în ecuaţia (11) a unui punct experimental de pe izoterma critică sau de pe o izotermă apropiată. Ecuaţia care rezultă poate fi rezolvată numeric pentru aflarea valorii lui m.

Este interesant să se studieze legătura ecuaţiei de stare cu coeficientul virial secund şi cu mărimea Σ, denumită „suma Z-Chart" introdusă de Martin [1]. După cum se arată în anexă, coeficientul virial secund la temperatura critică (B_v) este dat de relaţia:

$$\frac{B_v P_c}{RT_c} = \left(\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}P_r}\right)_{T_r = 1,\, P_r = 0} = Z_c - B - A$$

iar mărimea Σ de ecuaţia:

$$\sum = A + B = \left(\frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m}\right)^3 + \frac{1 + m}{\alpha_c + m}$$

În tabelul 6, sînt redate valorile sumei Σ pentru argon, în funcţie de valorile adoptate pentru α_c şi m. Se remarcă creşterea valorii Σ la micşorarea lui m, în concordanţă cu creşterea erorilor presiunilor reduse în domeniul $V > V_c$ la micşorarea lui m (tabelul 2). Valoarea $\Sigma = 0{,}615$ rezultată pentru $m = 2{,}5$, mai mică decît media 0,62 obţinută de Martin [1], arată că pentru $V \geqslant V_c$ noua ecuaţie de stare este superioară altor ecuaţii de stare [1, 15]. Această analiză este confirmată de datele din tabelele 1—2 obţinute la $V \geqslant V_c$, pentru $m = 2{,}5$.

În concluzie, noua ecuaţie de stare prezintă avantaje în raport cu unele din cele mai bune ecuaţii din literatură (Martin, Peng-Robinson). Desigur sînt nece-

Tabelul 2

COMPARAREA PRESIUNILOR REDUSE CALCULATE CU DIFERITE VALORI ALE PARAMETRULUI m PENTRU Ar.

$T_c = 150{,}86$ K, $P_c = 48{,}34$ atm, $\rho_c = 13{,}41$ mol/dm³, $Z_c = 0{,}29121$, $T_f = 87{,}3$ K, $\alpha_c = 5{,}7422$

V_r	T_r	P_r^{exp*}	$P_r^{m=1}$	ε, %	$P_r^{m=0,55}$	ε, %	$P_r^{m=0,15}$	ε, %	$P_r^{m=0,1}$	ε, %
100	0,6	0,02001	0,01992	−0,44	0,01997	−0,20	0,02001	0	0,02002	+0,05
	1,2	0,04088	0,04086	−0,05	0,04082	−0,14	0,04075	−0,32	0,4074	−0,34
	1,5	0,05127	0,05123	−0,08	0,05119	−0,15	0,05110	−0,33	0,05109	−0,35
20	0,7	0,10704	0,10573	−1,22	0,10621	−0,77	0,10657	−0,44	0,10662	−0,39
	1,2	0,19808	0,19748	−0,30	0,19655	−0,77	0,19508	−1,51	0,19484	−1,63
	1,5	0,25159	0,25061	−0,39	0,24974	−0,73	0,24792	−1,46	0,24760	−1,58
10	0,8	0,22813	0,22511	−1,32	0,22514	−1,31	0,22488	−1,42	0,22482	−1,45
	1,2	0,38079	0,37858	−0,58	0,37542	−1,41	0,37041	−2,72	0,36959	−2,94
	1,5	0,49183	0,48795	−0,79	0,48503	−1,38	0,47878	−2,65	0,47765	−2,88
5	0,87	0,43008	0,42311	−1,62	0,42188	−1,90	0,41979	−2,39	0,41945	−2,47
	1,2	0,70432	0,69625	−1,14	0,68728	−2,42	0,67280	−4,47	0,67040	−4,81
	1,5	0,94212	0,92649	−1,66	0,91870	−2,48	0,90028	−4,44	0,89689	−4,80
2,5	0,95	0,73591	0,72719	−1,18	0,72338	−1,70	0,71767	−2,48	0,71673	−2,60
	1,2	1,2104	1,1864	−1,98	1,1697	−3,36	1,1403	−5,79	1,1352	−6,21
	1,5	1,7430	1,6853	−3,31	1,6767	−3,80	1,6399	−5,91	1,6324	−6,34
1/0,6	0,99	0,92682	0,92222	−0,49	0,91869	−0,88	0,91319	−1,47	0,91225	−1,57
	1,2	1,5861	1,5417	−2,80	1,5289	−3,60	1,4989	−5,50	1,4933	−5,85
	1,5	2,4836	2,3337	−6,03	2,3480	−5,46	2,3217	−6,52	2,3141	−6,82
1/0,8	1,2	1,9002	1,8215	−4,14	1,8248	−3,97	1,8126	−4,61	1,8094	−4,78
	1,5	3,2217	2,9189	−9,40	2,9883	−7,24	3,0199	−6,26	3,0200	−6,26
1/0,9	1,2	2,0541	1,9473	−5,20	1,9639	−4,39	1,9696	−4,11	1,9693	−4,13
	1,5	3,6167	3,1992	−11,5	3,3108	−8,45	3,3969	−6,08	3,4055	−5,84
1	1,2	2,2174	2,0694	−6,67	2,1038	−5,12	2,1359	−3,67	2,1401	−3,48
	1,5	4,0471	3,4759	−14,1	3,6413	−10,0	3,8051	−5,98	3,8268	−5,44
1/1,1	1,2	2,3983	2,1910	−8,64	2,2488	−6,23	2,3195	−3,28	2,3307	−2,82
	1,5	4,5252	3,7515	−17,1	3,9840	−11,9	4,2556	−5,96	4,2969	−5,04
1/1,2	1,2	2,6105	2,3145	−11,3	2,4030	−7,95	2,5293	−3,11	2,5516	−2,25
	1,5	5,0738	4,0281	−20,6	4,3428	−14,4	4,7613	−6,16	4,8314	−4,78
1/1,4	0,99	0,96581	0,94457	−2,2	0,95246	−1,38	0,97633	+1,09	0,98276	+1,75
	1,2	3,1986	2,5749	−19,5	2,7534	−13,9	3,0755	−3,85	3,1420	−1,77
	1,5	6,4759	4,5899	−29,1	5,1240	−20,8	6,0064	−7,25	6,1795	−4,57
1/1,6	0,96	0,79003	0,69436	−12,1	0,70510	−10,7	0,77148	−2,35	0,79584	+0,73
	1,2	4,1993	2,8603	−31,9	3,1823	−24,2	3,9054	−6,99	4,0810	−2,82
	1,5	8,5241	5,1692	−39,3	6,0131	−29,4	7,7259	−9,36	8,1194	−4,75
1/1,8	0,92	0,64732	0,28295	−56,3	0,28959	−55,2	0,46037	−28,9	0,54587	−15,7
	1,2	5,9763	3,1752	−46,8	3,7151	−37,8	5,2479	−12,2	5,6986	−4,64
	1,5	11,619	5,7696	−50,3	7,0376	−39,4	10,2389	−11,8	11,1197	−4,29
1/2	0,86	0,45894	−0,47938	−204	−0,5140	−212	−0,17019	−137	0,09155	−80,0
	1,2	9,0682	3,5209	−61,1	4,3767	−51,7	7,5431	−16,8	8,7151	−3,89
	1,5	16,318	6,3921	−60,8	8,2254	−49,6	14,144	−13,3	16,172	−0,89

* Date experimentale NBS după Martin [1].

Tabelul 3

COMPARAREA PRESIUNILOR CALCULATE CU CELE EXPERIMENTALE ŞI CU DATE OBŢINUTE CU ALTE ECUAŢII DE STARE PENTRU C_2H_4. $T_c = 282{,}35$ K, $P_c = 50{,}4197$ bar, $\rho_c = 7{,}635$ mol/dm³, $Z_c = 0{,}281304$, $T_f = 169{,}4$ K, $\alpha_c = 6{,}244$, $m = 0{,}15$

ρ, mol/dm³	t, °C	P^{exp*}, bar	P^{cal}, bar	ε, %	P^{M}, bar	ε, %	P^{PR}, bar	ε, %
0,8	10	16,582	16,040	−3,27	16,530	−0,31	16,374	−1,3
1,5	10	27,684	26,366	−4,76	27,581	−0,37	27,187	−1,8
3,5	0	40,984	39,772	−2,96	41,237	+0,62	40,732	−0,62
5	10	50,149	49,013	−2,26	50,261	+0,22	49,895	−0,51
6,5	10	51,193	50,965	−0,44	51,233	+0,08	51,182	−0,02
7,5	10	51,317	51,297	−0,04	51,531	+0,42	51,396	+0,15
8	10	51,359	51,399	+0,08	51,955	+1,2	51,619	+0,50
10	10	52,579	53,714	+2,16	58,569	+11,0	55,890	+6,3
11	10	56,102	58,094	+3,55	66,848	+19,0	61,859	+10,0
12	10	65,202	67,196	+3,06	80,180	+23,0	72,048	+11,0
13	0	52,597	52,682	+0,16	70,308	+34,0	58,779	+12,0
14	0	81,075	77,135	−4,86	94,601	+17,0	78,304	−3,4
15	0	133,57	124,81	−6,56	129,22	−3,3	107,83	−19,0
15,5	0	172,31	163,18	−5,30	151,26	−12,0	127,39	−26,0

* Date experimentale [18] după Martin [1]; P^{M} — calculate cu ecuaţia Martin [1]; P^{PR} — calculate cu ecuaţia Peng-Robinson [8].

Tabelul 4

COMPARAREA PRESIUNILOR CALCULATE CU CELE EXPERIMENTALE ŞI CU DATE OBŢINUTE CU ALTE ECUAŢII DE STARE PENTRU NH_3. $T_c = 405{,}44$ K, $P_c = 11278$ *Pa*, $V_c = 4{,}247$ cm³/g, $Z_c = 0{,}242004$, $T_f = 239{,}7$ *K*, $\alpha_c = 7{,}0929$, m = 0,15

t, °C	V, cm³/g	P^{exp*}, kPa	$P^{m=0,15}$, kPa	ε, %	P^{M}, kPa	ε, %	P^{PR}, kPa	ε, %
135	989,8	200	199,50	−0,25	199,96	−0,02	200,00	0
	657,7	300	298,89	−0,37	299,92	−0,03	299,93	−0,02
	278,2	700	693,88	−0,87	699,41	−0,08	699,50	−0,07
	135,8	1 400	1 376,0	−1,71	1 397,7	−0,17	1 398,0	−0,13
	69,91	2 600	2 522,3	−2,99	2 593,6	−0,25	2 595,5	−0,17
	34,41	4 800	4 560,7	−4,98	4 782,3	−0,37	4 791,3	−0,18
	16,97	8 000	7 472,0	−6,6	7 979,7	−0,25	8 015,0	+0,19
	12,67	9 400	8 790,2	−6,48	9 394,9	−0,05	9 448,2	+0,52
	8,590	10 900	10 379	−4,78	10 947	+0,44	11 010	+1,0
	6,557	11 500	11 198	−2,62	11 575	+0,65	11 610	+0,95
	4,706	11 800	11 728	−0,61	11 891	+0,77	11 947	+1,2
	3,620	12 000	12 023	+0,19	12 610	+5,1	13 564	+13,0
	2,588	16 000	16 167	+1,04	18 245	+14,0	30 163	+89,0
	2,263	26 000	25 022	−3,76	24 454	−6,0	54 482	+110,0
	2,127	36 000	34 206	−4,98	28 734	−20,0	74 857	+108,0

* Date experimentale [19] după Martin [1]; P^{M} — calculate cu ecuaţia Martin [1]; P^{PR} — calculate cu ecuaţia Peng-Robinson [8].

Tabelul 5

COMPARAREA PRESIUNILOR CALCULATE CU CELE EXPERIMENTALE ŞI CU DATE OBŢINUTE CU ALTE ECUAŢII DE STARE PENTRU $i\text{-}C_6H_{12}$. $T_c = 460{,}39$ *K*, $P_c = 33{,}37$ atm, $V_c = 0{,}306$ dm³/mol, $Z_c = 0{,}270297$, $T_f = 301$ K, $\alpha_c = 6{,}9385$, $m = 0{,}15$

T, K	Z_c	P^{exp*}, atm	P^{cal}, atm	ε, %	P^{M}, atm	ε, %	P^{PR}, atm	ε, %
470	0,6046	150	189,52	+26,3	114,76	−23,0	132,39	−12,0
	0,4386	100	103,64	+3,64	88,008	−12,0	95,256	−4,7
	0,3680	80	80,764	+0,95	77,113	−3,6	81,169	+1,5
	0,2949	60	62,360	+3,93	65,629	+9,4	67,056	+12,0
	0,2585	50	54,148	+8,29	59,081	+18,0	59,384	+19,0
	0,2295	40	45,159	+12,9	49,907	+25,0	49,232	+23,0
	0,5891	30	28,503	−4,99	30,485	+1,6	30,069	+0,23
	0,7641	20	18,965	−5,17	20,115	+0,58	19,886	−0,57
	0,8926	10	9,682	−3,18	10,014	+0,14	9,9496	−0,5
	0,9899	1	0,99641	−0,36	1,0001	+0,01	0,99938	−0,06

* Date experimentale [20] după Martin [1]; P^{M} — calculate cu ecuaţia Martin [1]; P^{PR} — calculate cu ecuaţia Peng-Robinson [8].

Tabelul 6

DEPENDENȚA SUMEI „Z-CHART" Σ de valorile α_c și m la Ar

α_c*	m	A	B	Σ
5,742	0,15	0,521	0,195	0,716
5,742	0,55	0,428	0,246	0,674
5,742	1,0	0,348	0,297	0,645
5,742	2,5	0,190	0,425	0,615
6,1	0,15	0,543	0,184	0,727
6,1	1,0	0,370	0,281	0,651

* Valoarea 5,742 calculată cu ecuația [9]. Valoarea 6,1 după [1].

sare studii pentru un mare număr de substanțe care să permită concluzii definitive.

Anexa A

Martin [1], în urma analizei efectuate, consideră drept cea mai bună o ecuație de stare cubică cu doi termeni:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2} \qquad (A_1)$$

cu $a(T)$, de exemplu, de forma $a(T) = a\,T^{-m}$. În [1], s-a notat $c = -d$. În forma redusă, ecuația (A_1) devine:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - B')} - \frac{A'/T_r^m}{(V_r - D')^2} \qquad (A_2)$$

care se obține din (5) pentru $C' = 0$.

Introducînd pentru (A_2) condițiile (6), se obțin relațiile:

$$A' = \frac{9(\alpha_c - 1)(1+m)}{4Z_c^2(\alpha_c + m)^2} \qquad (A_3)$$

$$B' = 1 - \frac{1+m}{Z_c(\alpha_c + m)} \qquad (A_4)$$

$$D' = \frac{3(1+m)}{2Z_c(\alpha_c + m)} \qquad (A_5)$$

$$m = \frac{1}{3}(\alpha_c - 4) \qquad (A_6)$$

Combinînd ecuațiile $(A_3 - A_6)$, rezultă:

$$A' = \frac{27}{64Z_c^2};\quad B' = 1 - \frac{1}{4Z_c};\quad D' = 1 - \frac{3}{8Z_c} \qquad (A_7)$$

Dacă se aplică ecuației (A_2) cu constantele date de (A_7) translația propusă de Martin [1], se obțin expresiile corespunzătoare fiecărei substanțe din [1]. Prin procedura din această lucrare se obține o relație de calcul al lui m [ecuația (A_6)]. Rolul parametrului de translație t din [1] este corespunzător, dar nu echivalent, parametrului c (respectiv, C') din ecuația (5) din această lucrare.

Anexa B

Ecuația de stare în forma (21) poate fi folosită pentru explicitarea factorului de compresibilitate:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{aV/RT}{(V-d)^2 + c} \qquad (B_1)$$

sau:

$$Z = 1 + b\frac{P}{RT} - \frac{a}{RTV}\frac{1 - b/V}{(1 - d/V)^2 + c/V^2} \qquad (B_2)$$

Cînd $P \to 0$, $V \to RT/P + \varepsilon(T)$ unde ε este volumul rezidual. Introducînd această condiție în ecuația (B_2), rezultă:

$$Z = 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{aP}{R^2T^2}, \text{ cînd } P \to 0 \qquad (B_3)$$

care poate fi comparată cu ecuația (45) din [1].

Derivînd și trecînd la forma redusă:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P_r}\right)_{T_r} = \frac{bP_c}{RT_cT_r} - \frac{aP_c}{R^2T_c^2T_r^2}, \text{ cînd } P_r \to 0 \qquad (B_4)$$

Introducînd constantele:

$$a = \frac{Z_c^2R^2T_c^2}{P_c}\cdot\frac{A'}{T_r^m} \text{ și } b = \frac{Z_cRT_c}{P_c}B' \qquad (B_5)$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P_r}\right)_{T_r} = \frac{Z_cB'}{T_r} - \frac{Z_c^2A'}{T_r^{m+2}}, \text{ cînd } P_r \to 0 \qquad (B_6)$$

La punctul critic, pentru $T_r = 1$, se obține:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P_r}\right)_{T_r = 1,\ P_r = 0} = Z_cB' + Z_c^2A' \qquad (B_7)$$

sau înlocuind A', B' conform ecuațiilor (8):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P_r}\right)_{T_r = 1,\ P_r = 0} = Z_c - A - B = Z_c - \left(\frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m}\right) - \frac{1+m}{\alpha_c + m} \qquad (B_8)$$

și:

$$\sum = Z_c - \left(\frac{\partial Z}{\partial P_r}\right)_{T_r = 1,\ P_r = 0} = A + B \qquad (B_9)$$

Bibliografie

1. MARTIN, J. J., Ind. Eng. Chem. Fundam., **18**, 1979, p. 81.
2. ABBOTT, M. M., „Cubic Equations of State: An Interpretative Review" in Adv. in Chemistry Series, **182**, 1979, p. 47.
3. VIDAL, J., Fluid Phase Equilibria, **13**, 1983, p. 15.
4. GEANĂ, D. ș.a. Bulet. Inst. Politehnic — București, seria Chimie—Metalurgie, XLI, nr. 4, 1979, p. 67.
5. HIMPAN, J., Monatsh. Chem. **84**, 1953, p. 787; **86**, 1955, p. 289.
6. GEANĂ, D., ș.a. Rev. Chim. (București), 30, nr. 3, 1979, p. 244.
7. GEANĂ D., ș.a. Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 947.
8. PENG, D. Y. și ROBINSON, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 1976, p. 59.
9. REDLICH, O. și KWONG J. N. S., Chem. Rev., **44**, 1949, p. 233.
10. RIEDEL, L., Chem. Ing. Techn., **26**, 1954, p. 83.
11. MILLER, D., Ind. Eng. Chem. Fundam., **2**, 1963, p. 78.
12. REID, R. C., PRAUSNITZ J. M. și SHERWOOD T. K., „The Properties of Gases and Liquids", 3-rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
13. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci, **27**, 1972, p. 1 197.
14. HURON, M. J. și VIDAL, J., Fluid Phase Equilibria, **3**, 1979, p. 255.
15. WHITING, W. B. și PRAUSNITZ, J. M., Fluid Phase Equilibria, **9**, 1982, p. 119.
16. MOLLERUP, J., Fluid Phase Equilibria, **7**, 1981, p. 121.
17. MATHIAS, P. M. și COPEMAN T. W., Fluid Phase Equilibria, **13**, 1983, p. 91.
18. DUSLIN, D. R. și HARRISON, R. H., J. Chem. Thermodyn., **8**, 1976, p. 301.
19. MILORA, S. L. și COMBS, S. K., Oak Ridge Natl. Lab., TM-547, 1977.
20. DAS, T. R., REED, C. O. Jr. și ENBANK, P. T., J. Chem. Eng. Data, **22**, 1977, p. 9.

Intrat în redacție: 7.I.1986

ADRIAN CUTCUTACHE

Bancă de date pentru proprietăţile fizice ale componenţilor chimici puri şi ale fracţiunilor petroliere

C.Z.: 665.6.03

Se prezintă conţinutul şi structura unei bănci de date pentru proprietăţile fizice, măsurate, ale componenţilor chimici puri şi ale fracţiunilor petroliere. De asemenea, este descris un limbaj specializat folosit în scopul exploatării băncii de date.

The contents and the structure of a data bank for measured physical properties of pure components and petroleum fractions are presented. A special language used for the operation of the data bank is also described.

Представлены содержание и структура банка данных по измеренным физическим свойствам чистых химических компонентов нефтяных фракций. Описан также специализированный язык, использованный с целью эксплуатации банка данных.

Cunoaşterea proprietăţilor fizice ale componenţilor chimici puri şi ale fracţiunilor petroliere constituie o problemă care stă la baza tuturor activităţilor de inginerie chimică.

Din punctul de vedere al utilizării sistemelor electronice de calcul, această problemă a fost rezolvată folosindu-se două soluţii:

1) crearea unor bănci de date în care sînt stocate valori pentru constante, coeficienţi şi proprietăţi fizice de bază (temperatura şi presiunea critică, masa moleculară, punct de fierbere normal etc.) necesare în calculul proprietăţilor fizice, precum şi elaborarea unor programe de calcul corespunzătoare;

2) construirea unor bănci de date pentru valori măsurate ale proprietăţilor fizice funcţie de parametrii fizici, presiune şi temperatură, iar în unele cazuri (fracţiuni petroliere) funcţie şi de alţi parametri [8].

Prima soluţie este în genere utilizată de către sistemele de programe pentru simularea în regim staţionar a proceselor tehnologice chimice [1—3] avînd avantajul unor bănci de date de dimensiuni mai reduse, cu acces rapid.

Dezavantajul principal rezidă din aceea că valorile calculate sînt afectate de erori care pot depăşi 15% [4—7].

În ceea ce priveşte soluţia a doua, băncile de date servesc la memorarea valorilor măsurate ale proprietăţilor fizice în vederea utilizării ulterioare atît sub formă primară, cît şi pentru determinarea coeficienţilor necesari în relaţii de calcul cu o precizie ridicată.

Băncile de date de acest tip sînt exploatate prin programe specifice, precum şi sub conducerea unor sisteme de programe de simulare [1].

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE. Centrul de Calcul al Industriei Chimice — Bucureşti.

Funcţiuni şi condiţii impuse programelor de lucru cu băncile de date pentru valori măsurate ale proprietăţilor fizice

Programele prin intermediul cărora se lucrează cu băncile de date pentru valori măsurate ale proprietăţilor fizice trebuie să permită execuţia funcţiunilor clasice: reactualizarea-memorarea datelor, corectarea datelor, ştergerea colecţiilor de date şi interogarea-extragerea datelor, inclusiv tipărirea acestora. În afară de aceasta, este necesar să se asigure accesul rapid la o singură informaţie sau la seturi de informaţii şi să existe un limbaj de interfaţă om-calculator apropiat de modul de reprezentare manuală a datelor, acesta fiind deosebit de util pentru facilitatea operării băncilor de date.

În acest articol se prezintă soluţiile privind conţinutul şi structura unei bănci de date* pentru proprietăţi fizice măsurate şi se descrie limbajul de lucru cu aceasta.

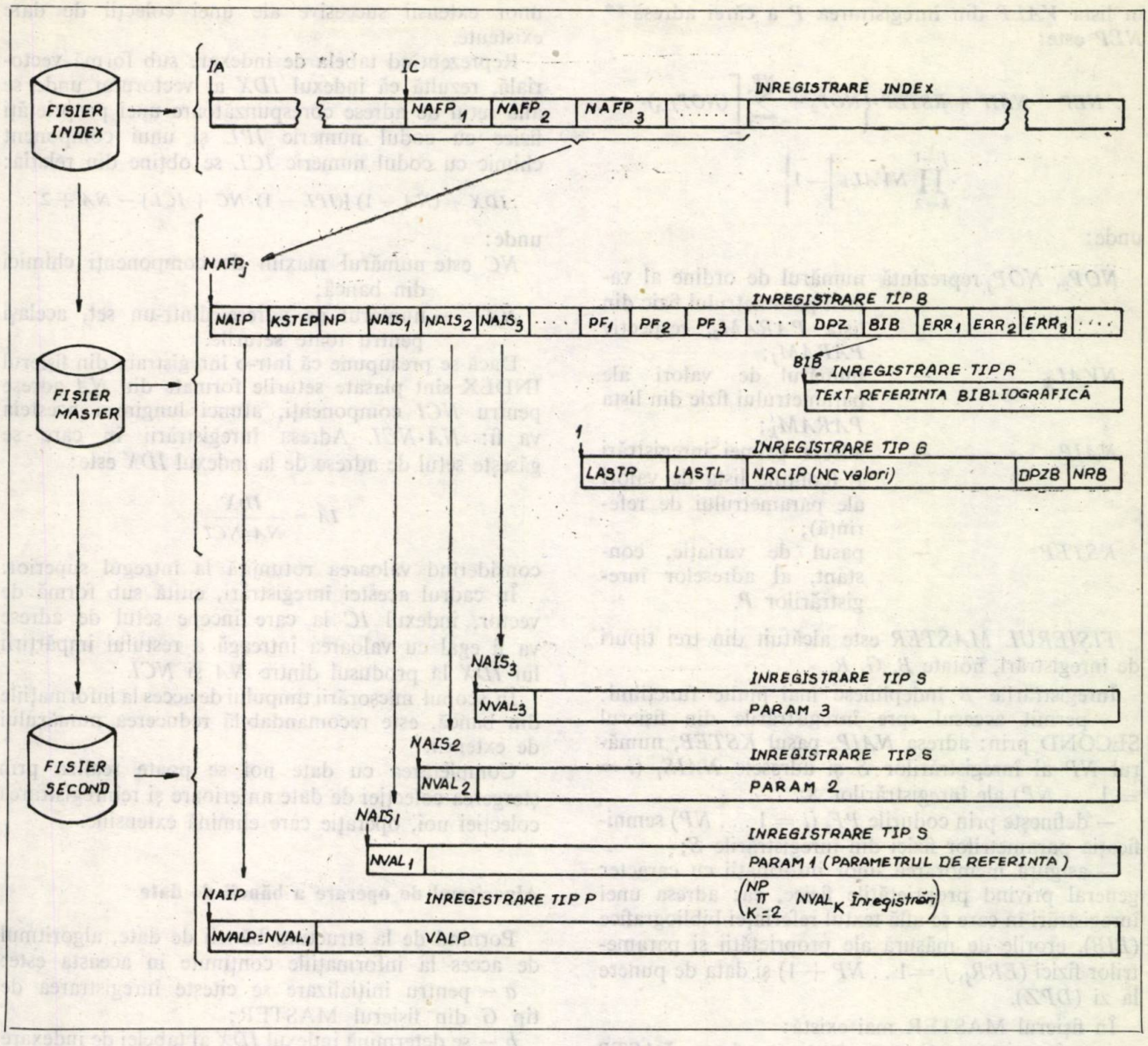
Conţinutul şi structura băncii de date

Proprietăţile fizice măsurate ale componenţilor chimici puri sînt, în general, funcţii de doi parametri fizici: presiunea şi temperatura. Un caz aparte îl constituie fracţiunile petroliere ale căror proprietăţi fizice sînt corelate cu mai mulţi parametri.

Ca atare, banca de date va conţine colecţii de valori ale proprietăţilor şi ale parametrilor fizici corespunzători pentru un număr oarecare de componenţi chimici (inclusiv fracţiunile petroliere).

În cadrul unei colecţii, referitoare la o proprietate fizică şi un component chimic, sînt constituite grupe de date formate fiecare dintr-un şir de valori ale

*Banca de date FILEX realizată de autor şi implementată la Ministerul Industriei Chimice, Centrul de Calcul-Bucureşti.



proprietăţilor fizice care corespund şirului de valori ale unui parametru fizic unic pe colecţie, numit parametru de referinţă. Ceilalţi parametri sînt constanţi pentru o grupă, însă diferă de la o grupă la alta prin cel puţin valoarea unuia dintre ei.

În scopul realizării unui regim de lucru suplu şi rapid banca de date propusă este structurată pe trei fişiere, cu acces direct, denumite: INDEX, MASTER şi SECOND (fig. 1).

FIŞIERUL SECOND este constituit din două tipuri de înregistrări (logice) denumite *P* şi, respectiv, *S*.

Primul cuvînt din fiecare tip de înregistrare conţine numărul informaţiilor memorate în aceasta.

Informaţiile dintr-o înregistrare *S* reprezintă lista $PARAM_i$ conţinînd $NVAL_i$ valori ale unui parametru fizic *i*.

Numărul de înregistrări *S* pentru o proprietate şi un component este egal cu numărul parametrilor fizici (*NP*) funcţie de care se exprimă proprietatea.

În fiecare înregistrare *P* se află o listă *VALP* conţinînd, pentru un component, *NVALP* valori ale unei proprietăţi fizice corelate poziţional cu valorile parametrului de referinţă din lista $PARAM_1$.

Întregul set de valori din lista *VALP*, la rîndul său, este corelat prin adresa înregistrării *P* cu o combinaţie de valori ale celorlalţi parametri fizici. Combinaţiile diferă între ele prin cel puţin o valoare, parametrii fizici fiind consideraţi într-o succesiune constantă.

Pentru o proprietate şi un component va exista un şir alcătuit din *NIP* înregistrări *P* succesive:

$$NIP = \prod_{k=2}^{NP} NVAL_k$$

Considerînd că valoarea dată a parametrului de referinţa are numărul de ordine NOP_1 în lista $PARAM_1$, atunci valoarea proprietăţii fizice, corelată cu valori date pentru toţi parametrii fizici corespunzători, va avea acelaşi număr de ordine NOP_1

în lista *VALP* din înregistrarea *P* a cărei adresă ** *NEP* este:

$$NEP = NAIP + KSTEP \cdot \left\{ NOP_2 + \sum_{j=3}^{NP} \left[(NOP_{j-1}) \cdot \prod_{k=2}^{j-1} NVAL_k \right] - 1 \right\}$$

unde:

NOP_2, NOP_j	reprezintă	numărul de ordine al valorii parametrului fizic din lista $PARAM_2$, respectiv $PARAM_j$;
$NVAL_k$	—	numărul de valori ale parametrului fizic din lista $PARAM_k$;
NAIP	—	adresa primei înregistrări *P* (conține lista de valori ale parametrului de referință);
KSTEP	—	pasul de variație, constant, al adreselor înregistrărilor *P*.

FIȘIERUL MASTER este alcătuit din trei tipuri de înregistrări, notate *B*, *G*, *R*.

Înregistrările *B* îndeplinesc mai multe funcțiuni:

— permit accesul spre înregistrările din fișierul SECOND prin: adresa *NAIP*, pasul *KSTEP*, numărul *NP* al înregistrărilor *S* și adresele $NAIS_i$ ($i = 1 \ldots NP$) ale înregistrărilor *S*;

— definește prin codurile PF_i ($i = 1 \ldots NP$) semnificația parametrilor fizici din înregistrările *S*;

— asigură memorarea unor informații cu caracter general privind proprietățile fizice, ca: adresa unei înregistrări în care se află textul referinței bibliografice (*BIB*), erorile de măsură ale proprietății și parametrilor fizici (ERR_j, $j = 1 \ldots NP + 1$) și data de punere la zi (*DPZ*).

În fișierul MASTER mai există:

— o înregistrare *G*, care conține: adresa *LASTP* a ultimei înregistrări *B* din fișierul MASTER, adresa *LASTL* a ultimei înregistrări *P* sau *S* din fișierul SECOND, data punerii la zi a băncii de date (*DPZB*), numărul de referințe bibliografice existente în bancă (*NRB*) și, defalcat pe proprietăți, numărul de componenți pentru care există valori în bancă (lista *NRCIP*);

— mai multe înregistrări *R*, în care sînt depuse textele referințelor bibliografice; la adresele acestor înregistrări făcîndu-se referință în cadrul înregistrărilor *B* prin cuvîntul notat cu *BIB*.

FIȘIERUL INDEX conține o tabelă de indexare în care pentru fiecare proprietate fizică și component chimic se află un set de adrese ($NAFP_j$) ale unor înregistrări *B*.

Aceste înregistrări, în afară de cea a cărei adresă este prima din set, se utilizează, împreună cu înregistrările corespunzătoare *P* și *S*, pentru crearea unor extensii succesive ale unei colecții de date existente.

Reprezentînd tabela de indexare sub formă vectorială, rezultă că indexul *IDX* al vectorului unde se află setul de adrese corespunzătoare unei proprietăți fizice cu codul numeric *IPL* și unui component chimic cu codul numeric *ICL* se obține din relația:

$$IDX = (NA - 1)\,[(IPL - 1) \cdot NC + ICL] - NA + 2$$

unde:

NC este numărul maxim de componenți chimici din bancă;

NA — numărul de adrese dintr-un set, același pentru toate seturile.

Dacă se presupune că într-o înregistrare din fișierul INDEX sînt plasate seturile formate din *NA* adrese pentru *NCI* componenți, atunci lungimea acesteia va fi: $NA \cdot NCI$. Adresa înregistrării în care se găsește setul de adrese de la indexul *IDX* este:

$$IA = \frac{IDX}{NA \cdot NCI}$$

considerînd valoarea rotunjită la întregul superior.

În cadrul acestei înregistrări, citită sub formă de vector, indexul *IC* la care începe setul de adrese va fi egal cu valoarea întreagă a restului împărțirii lui *IDX* la produsul dintre *NA* și *NCI*.

În scopul micșorării timpului de acces la informațiile din bancă, este recomandabilă reducerea numărului de extensii.

Completarea cu date noi se poate realiza prin ștergerea colecției de date anterioare și reînregistrarea colecției noi, operație care elimină extensiile.

Algoritmul de operare a băncii de date

Pornind de la structura băncii de date, algoritmul de acces la informațiile conținute în aceasta este:

a — pentru inițializare se citește înregistrarea de tip *G* din fișierul MASTER;

b — se determină indexul *IDX* al tabelei de indexare pentru un component chimic și o proprietate dată;

c — se citește din fișierul INDEX înregistrarea *IA*, obținîndu-se astfel setul de adrese $NAFP_j$;

d — se citește din fișierul MASTER înregistrarea $NAFP_1$;

e — se citesc din fișierul SECOND înregistrările avînd adresele $NAIS_i$;

f — în raport cu codurile PF_i se determină semnificația fiecărui set de parametri $PARAM_i$;

g — pentru anumite valori sau domenii de variație a parametrilor, prestabilite de utilizator, se citesc înregistrările *P*;

h — adresele $NAFP_2$, $NAFP_3$ etc. diferite de zero indică existența extensiilor, algoritmul urmînd să se repete de la pasul *d*, cînd domeniile de variație a parametrilor impun aceasta;

i — pentru alt component și/sau altă proprietate se repetă algoritmul de la pasul *b*.

Limbaj pentru lucrul cu banca de date

Performanțele unei bănci de date, pe lîngă timpul de acces la informații, sînt influențate și de facilitățile

** Adresa unei înregistrări logice se definește ca adresa primei înregistrări fizice din șirul care formează înregistrarea logică respectivă.

de exploatare oferite, înțelegînd prin aceasta modul de introducere și validare a informațiilor, precum și posibilitățile de interogare.

Banca de proprietăți fizice măsurate, în privința interogării, trebuie să dispună de două sisteme:

— interogarea directă de către utilizator, urmată de afișarea informațiilor;

— interogare în cadrul unor programe aplicative de prelucrare a informațiilor din bancă, de exemplu în vederea obținerii coeficienților unor relații de calcul al proprietăților.

Atît introducerea și validarea informațiilor, cît și interogarea directă ridică probleme în privința sistemului utilizat pentru legătura om-mașină.

S-a constatat că sistemul de lucru cel mai facil constă în folosirea unui limbaj cu o structură simplă, apropiat de modalitățile manuale de notare a datelor.

Limbajul propus este alcătuit dintr-un ansamblu de comenzi. O comandă începe întotdeauna cu un cuvînt de identificare, numit cod, urmat, după caz, de o serie de parametri, respectiv valorile proprietăților și parametrilor fizici a căror semnificație este definită prin cuvinte-cheie.

Comenzile sînt de trei tipuri:

— executive;

— specificative;

— de încheiere a execuției.

Comenzile executive indică operația care se dorește să se execute asupra băncii de date și au următoarele coduri:

STORE — introducere de informații în bancă;
DELETE — ștergere de informații din bancă;
CORRECT — modificare, corectare a informațiilor existente;
WRITE — tipărire a informațiilor din bancă.

Cu excepția comenzii WRITE, toate celelalte comenzi executive sînt formate numai din cod. Comanda WRITE poate fi urmată de două cuvinte-cheie:

ALLBIBL — tipărește întreaga bibliografie;
ALLFILE — tipărește conținutul întregii bănci de date.

O comandă executivă va fi urmată de una sau mai multe comenzi specificative. Încheierea comenzii executive și trecerea la o altă comandă executivă se face prin comanda de încheiere END, iar terminarea tuturor operațiilor asupra băncii se indică prin comanda ENDJOB. Prin comenzile specificative se precizează: tipul informațiilor din bancă la care se referă comenzile executive, componenții chimici și seturile de valori ale proprietăților și parametrilor fizici.

Între o comandă executivă și o comandă de încheiere se poate utiliza un număr nelimitat de comenzi specificative.

O comandă specificativă se încheie prin codul altei comenzi.

Codurile comenzilor specificative definesc proprietatea fizică și starea de agregare, de exemplu:
ENTAL — entalpie lichide;
ENTAV — entalpie gaze;
VAPRES — presiune de vapori;
CAPCG — capacitate calorică gaze;
VISCG — viscozitate dinamică gaze etc.

Structura comenzilor specificative, în funcție de utilizare, este:

a. Introducerea informațiilor în bancă:

$$(cod)\,(cc)\,(nval)_i\left[\begin{pmatrix} TRANGE \\ PRANGE \\ (codp)_i \end{pmatrix}(svp_1)\right][VALUES)\,(vp)\cdot(vf)]$$

$$\{(REFBIBL)\,(nrb)\}\ \{(ERROR)\,(ve)\}$$

unde:

TRANGE, PRANGE reprezintă cuvinte-cheie, folosite dacă proprietatea este o funcție numai de temperatură și presiune, care definesc parametrul de referință, ca: temperatură, respectiv presiune și, implicit, pe al doilea parametru, ca: presiune, respectiv temperatură;

VALUES — cuvînt-cheie pentru identificarea seturilor de valori *vp* și *vf*;

REFBIBL — cuvînt-cheie pentru numărul referinței bibliografice (*nrb*);

ERROR — cuvînt-cheie pentru setul de erori de măsură (*ve*) a proprietății și parametrilor fizici corespunzători;

cod — codul comenzii;

cc — codul alfanumeric al componentului chimic;

$(nval)_i$ — listă conținînd numărul de valori ale fiecărui parametru fizic ($i = 1 \ldots NP$);

$(codp)_i$ — lista codurilor alfanumerice ale parametrilor fizici (exemplu: *T* — temperatură, *P* — presiune, *D* — densitate, *K* — factor de caracterizare etc.), primul cod fiind al parametrului de referință;

svp_1 — setul de valori ale parametrului de referință;

vp — un set de date constînd dintr-o combinație de valori ale parametrilor fizici, luați în ordinea de scriere a codurilor, mai puțin parametrul de referință;

vf — $nval_1$ valori ale proprietății fizice corespunzînd valorilor parametrului de referință; svp_1 și combinației de valori *vp*;

nrb — numărul referinței bibliografice;

ve — $(NP + 1)$ valori ale erorilor de măsură pentru proprietate și parametrii fizici.

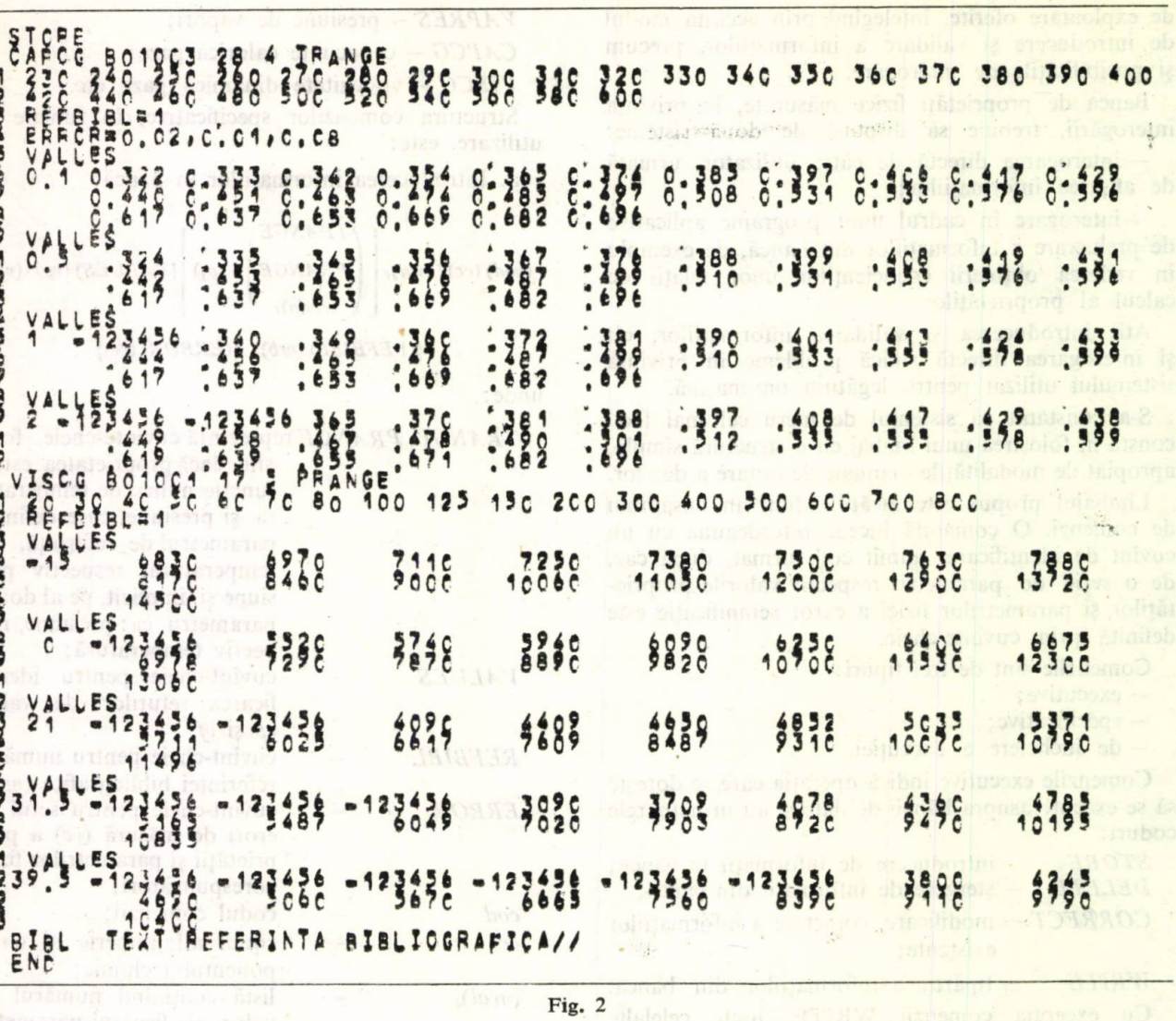


Fig. 2

Parametrii *vp* şi *vf* se repetă pentru toate combinaţiile valorilor parametrilor fizici, în afară de parametrul de referinţă (combinaţiile diferind prin cel puţin o valoare a parametrilor, ordinea acestora fiind constantă).

În cadrul comenzii, parantezele mici precizează faptul că parametrii se vor scrie într-o succesiune fixă, parantezele drepte arată că parametrii pot fi scrişi într-o ordine oarecare, acoladele delimitează parametrii opţionali, iar liniile de fracţie indică alternative de scriere a parametrilor.

b. Corectarea informaţiilor din bancă:

$$(cod)\,(cc)\left\{\left(\begin{matrix}TRANGE\\PRANGE\\(Codp)\end{matrix}\right)\frac{(FEW)\,(nvp)\,(pvp)}{(ALL)\,(svp)_{nou}}\right\}$$

$$\left\{(VALUES)\,(vp)\,\frac{(FEW)\,(nvf)\,(pvf)}{(ALL)\,(vf)_{nou}}\right\}\{(REFBIBL)\,(nrb)\}$$
$$(ERROR)\,(ve)$$

unde:

FEW este cuvînt-cheie prin care se solicită corecţia pentru cîteva valori ale proprietăţii sau parametrilor fizici;

ALL — cuvînt-cheie folosit atunci cînd se doreşte înlocuirea tuturor valorilor proprietăţii sau parametrilor fizici;

nvp, *nvf* — numărul de perechi de valori vechi şi noi ale parametrului fizic, respectiv ale proprietăţii fizice;

pvp, *pvf* — perechile de valori vechi şi noi ale parametrului fizic, respectiv ale proprietăţii fizice.

c. Tipărirea şi ştergerea informaţiilor din bancă:
(*cod*) (*cc*) (*cc*) ...
sau numai pentru tipărire:
(*cod*) *ALLCOMP*
unde *ALLCOMP* reprezintă cuvînt-cheie folosit atunci cînd se doreşte tipărirea valorilor mărimilor fizice pentru toţi componenţii chimici.

În figura 2 se prezintă un exemplu privind scrierea comenzilor care execută introducerea în bancă a valorilor capacităţii calorice, respectiv viscozităţi

dinamice, funcţie de presiune şi temperatură, pentru doi componenţi propanul şi metanul ***,

Scrierea comenzilor nu este supusă restricţiilor clasice derivate din utilizarea limbajelor de programare (în cazul de faţă FORTRAN) referitoare la poziţionarea, lungimea şi formatul informaţiilor alfanumerice şi numerice. În cadrul unei comenzi, codul şi parametrii sînt delimitaţi prin separatori (virgula, unul sau mai multe spaţii etc.), iar ordinea de scriere, precum şi prezenţa unora dintre parametri este opţională.

Comenzile se scriu pe formulare tip FORTRAN, din coloana 7 pînă în coloana 80, putînd fi continuate pe rînduri succesive prin marcarea coloanei 6 cu un caracter alfanumeric oarecare.

Extragerea din bancă, precum şi tipărirea valorilor capacităţii calorice şi viscozităţii dinamice a metanului şi propanului se vor face prin comenzile:

WRITE
VISCG B01001
CAPCG B01003
END.

* * * În figura 2, textele B01001 şi B01003 sînt codurile alfanumerice ale metanului, respectiv propanului. Banca de date va conţine un dicţionar al codurilor componenţilor.

Concluzii

Banca de date descrisă este alcătuită din trei fişiere înlănţuite, cu acces direct, diferite între ele prin conţinutul şi structura înregistrărilor şi prin funcţiile pe care le au. Un algoritm simplu de calcul al adreselor înregistrărilor şi de legătură între înregistrări permite reducerea timpului de acces la informaţiile din bancă, atît la interogare, cît şi pentru reactualizări sau corecţii.

Limbajul de lucru cu banca de date, conceput sub formă de comenzi cu o sintactică simplă şi elastică, contribuie la facilitarea execuţiei diverselor operaţii asupra băncii.

Bibliografie

1. SEADER, J. D., SEIDER, W. D. şi PAULS, A. C., „FLOWTRAN Simulation — An Introduction", CACHE Committee, Ulrich's Bookstore, Ann Arbor, Michigan, 1974.
2. RUSSELL, R. A., Computers and Chemical Engineering, 4, 1980, p. 167.
3. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 7, 1978, p. 656.
4. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K. „The Properties of Gases and Liquids", Mc. Grow-Hill Book Company, New York, 1966.
5. RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G. şi RAIMBAULT, C. „Calcul sur ordinateurs des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Editions Technip., Paris, 1971.
6. PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, R. V. şi O'CONNELL, J.P., „Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1967.
7. GOTHARD, F. A., „Echilibre lichid-vapori", I, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
8. * * * „Technical Data Book-Petroleum Refinning — American Petroleum Institute", Port City Press., Inc., Baltimore, 1966.

Intrat în redacţie: 28.I.1986

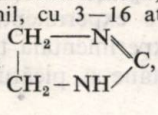
brevete

COMPOZIŢIE VULCANIZABILĂ PE BAZĂ DE CAUCIUC DE UZ GENERAL

Brevet R.S.R. nr. 86811

Invenţia se referă la o compoziţie vulcanizabilă pe bază de cauciuc de uz general, conţinînd cauciuc natural, cauciuc poliizoprenic sintetic, cauciuc butadienic, cauciuc butadien-stirenic, butadien-α-metilstirenic sau amestecuri ale acestora, agenţi activi şi materiale de umplutură, plastifiant, agent de vulcanizare, acceleratori şi alte materiale uzuale. Compoziţia este constituită din 100 p gr. cauciuc, 0—300 p. gr. agent de şarjare, 0—100 p. gr. plastifiant, 0,5—5 p. gr. agenţi de protecţie chimică şi/sau fizică, 1—5 p. gr. sulf, pigment şi alte materiale minore, 0,1—5 p. gr. accelerator de vulcanizare avînd formula generală:

$$R-X-(CH_2-CH_2-NH)_n-R^1 \qquad (I)$$

în care R reprezintă un radical alchil, izoalchil, cu 2—16 atomi de carbon, cicloalchil, cu 3—16 atomi de carbon, X — o grupă — CONH sau  , R^1—hidrogen, un radical alchil cu 1—4 atomi de carbon, n este cuprins între 1 şi 4.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— asigură vulcanizarea rapidă cu sulf a compoziţiilor pe bază de cauciucuri de uz general;

— permite prelucrarea în siguranţă, avînd un timp de prevulcanizare suficient de lung, la temperaturile uzuale de prelucrare;

— contribuie la scăderea viscozităţii compoziţiei şi, în acest fel, se uşurează dispersarea celorlalte ingrediente în matricea de cauciuc, se reduce riscul de prevulcanizare şi se reduce consumul de energie la executarea compoziţiilor şi la prelucrarea lor;

— se dozează uşor, fiind lichizi şi nu alterează microclimatul în locul de muncă, avînd puncte de fierbere ridicate, respectiv tensiuni de vapori scăzute la temperatura camerei.

Dosar nr.: 109737
Data înregistrării: 17.01.1983
Data publicării: 30.04.1985
Int. Cl.[3]: CO8L21/00

Titular: Institutul de Cercetări Prelucrare Cauciuc şi Mase Plastice, Bucureşti.

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Dinamica formării picăturilor în lichide în curgere vîscoasă.
Verificare experimentală

C.Z.: 532.135

Modelul matematic prezentat în lucrarea [1] este verificat experimental pe o instalație de laborator construită în acest scop. Tehnica de lucru folosită s-a dovedit adecvată, iar rezultatele teoretice ale modelului au fost confirmate experimental, atît pentru lichide newtoniene cît și pentru lichide nenewtoniene-vîscoelastice. Se propune un nou criteriu de stop, care confirmă rezultatele experimentale pentru volumul final al picăturii.

The mathematic model presented in paper [1] is tested on a laboratory plant built on this very purpose. The method used proved to be adequate, and the theoretical results of the model proved to be good for Newtonian liquids and for non-Newtonian viscoelastic liquids. The use of a new stopping criterion which confirms the results obtained for the final drop volume is suggested.

Описанная в работе [1] математическая модель была проверена на лабораторной экспериментальной установке, построенной в данной цели. Использованный метод работы оказался подходящим а теоретические результаты модели подтвердились экспериментально как для нютоновских жидкостей, так и для ненютоновских вязкоэластических жидкостей. Предлагается новый критерий стоп, подтверждающий экспериментальные результаты для конечного объема капли.

În lucrarea [1], s-a propus și discutat un model teoretic care descrie mecanismul formării picăturilor în lichide în curgere vîscoasă. Pentru soluționare, datorită complexității modelului, s-a utilizat un program de calcul cu ajutorul căruia se determină dimensiunile geometrice ale picăturii în formare, din care rezultă aria momentană și medie și volumul final al picăturii, mărimi utilizate în dimensionarea utilajelor în care una sau mai multe faze sînt dispersate. Modelul propus are un caracter semiempiric și utilizarea lui poate fi validată numai după confirmări experimentale. În această lucrare se prezintă rezultatele simulărilor modelului și confruntarea lor cu datele experimentale furnizate de o instalație experimentală, construită în acest scop.

Rezultatele simulărilor, dintre care unele sînt prezentate în tabelul 1, evidențiază sensibilitatea modelului la variația proprietăților fizice ale sistemelor cu care se operează. Verificarea experimentală a etapei I de formare depinde și de corectitudinea valorilor experimentale ale acestor proprietăți. Astfel, erorile introduse cu valorile densităților fazelor continue și disperse, mai precis ale diferenței dintre ele, și cu valorile tensiunii superficiale a fazei disperse se regăsesc în valoarea volumului de echilibru V_E. Erorile se amplifică dacă densitățile celor două faze sînt foarte apropiate, sau dacă în instalație se introduc accidental impurități, sau se operează cu lichide dintre care unul are proprietăți tensioactive.

Corelarea rezultatelor etapei a II-a cu datele experimentale depinde și de corectitudinea și acuratețea calculului forței de inerție, mai precis a grosimii echivalente δ_E. Modelul este extrem de sensibil la valoarea mărimii δ_E, iar erorile comise în determinarea ei se amplifică în calculul mărimii h furnizată de ecuația care descrie etapa a II-a de formare (tabelul 2) și apoi a ariei momentane a picăturii. Valori mai mici decît cele reale ale mărimii δ_E dau valori prea mari ale mărimii h și invers. Lipsa de corelare dintre δ_E și h provoacă erori pînă la 20% în determinarea ariei laterale a picăturii și de circa 15% în calculul volumului final sau al timpului final de formare a picăturii.

Instalația experimentală și operarea ei

Rezultatele teoretice obținute demonstrează, ca sens fizic și valoare numerică, prin comparație și cu alte date din literatură, că ipotezele de lucru utilizate sînt plauzibile, iar concluziile simulărilor oferă informații extrem de prețioase pentru organizarea activității de verificare experimentală a modelului.

Tehnica de lucru experimentală trebuie să permită calculul ariei momentane a picăturii în formare și

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Tabelul 1

DEPENDENȚA V_E DE PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SISTEMELOR UTILIZATE

Nr. crt.	γ_d, dine. cm^{-1}	ρ_d, g·cm^{-3}	ρ_c, g·cm^{-3}	G_{vd}, cm^3·s^{-1}	v_o, cm·s^{-1}	V_i, cm^3	V_E, cm^3
1	3,9	0,966	0,996	0,1	0,03	0,09	0,368
2	3,9	0,946	0,996	0,1	0,03	0,09	0,249
3	3,2	0,946	0,996	0,1	0,03	0,09	0,233
4	3,2	0,966	0,966	0,1	0,03	0,09	0,340
5	32,0	0,888	0,966	0,1	0,03	0,09	0,510
6	22,0	0,888	0,966	0,1	0,03	0,09	0,370
7	22,0	0,899	0,966	0,1	0,03	0,09	0,409
8	11,0	0,888	0,966	0,1	0,03	0,09	0,225
9	11,0	0,899	0,966	0,1	0,03	0,09	0,246

Tabelul 2

DEPENDENȚA ÎNĂLȚIMII h DE VALOAREA MĂRIMII δ_E

τ, s	V, cm^3	h^*, cm	h^{**}, cm
0,25	0,115	0,000	0,000
0,50	0,140	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
0,75	0,165	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
1,00	0,190	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-2}$
1,25	0,215	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$0,80 \cdot 10^{-1}$
1,50	0,240	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-1}$
1,75	0,265	$2,85 \cdot 10^{-1}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$
2,00	0,290	$4,17 \cdot 10^{-1}$	$3,29 \cdot 10^{-1}$

Notă:
$\delta_E = 1,1$ cm $\quad^{**}\delta_E = 1,0$ cm

constă în filmarea picăturii în formare și măsurarea pe imaginea cinematografică developată a dimensiunilor geometrice ale picăturii, care permit calculul ariei momentane și medii.

Instalația experimentală folosită, prezentată în figurile 1 și 2, constă dintr-o cuvă paralelipipedică cu pereți de sticlă, cu dimensiuni în secțiunea transversală de 0,18/0,18 m, la baza căreia se montează prin înșurubare duza de formare a picăturii confecționată din oțel inoxidabil. Faza continuă circulă prin cuvă în aceeași direcție cu cea de formare a picăturii și se evacuează printr-un prea-plin montat în cuvă. La intrarea în cuvă, faza continuă trece printr-o zonă de liniștire creată de fundul dublu al cuvei, iar debitul acesteia este menținut constant prin vasul de înălțime de tip Boyle-Mariotte cu care este echipată instalația. Alimentarea duzei cu lichidul fazei disperse se face prin intermediul unei biurete gradate prevăzută cu robinet. Instalația este echipată cu un sistem optic, reprezentat în figura 2, format dintr-un ansamblu de lentile și o sursă de lumină, care proiectează pe un ecran opac, în vederea filmării, picătura în formare. Pentru citirea filmelor developate, s-a folosit lectorul de microfilme Carl-Zeiss Iena — D.L. 5.2.

Înainte de pornire, s-au luat măsuri pentru evitarea introducerii impurităților în instalație. Duza s-a curățit cu amestec cromic și s-a spălat cu apă distilată. Cuva, ai cărei pereți de sticlă trebuie să fie curați pentru obținerea unor imagini clare, a fost bine degresată cu alcool etilic și spălată cu apă distilată; s-au curățit, de asemenea, toate traseele de intrare în instalație.

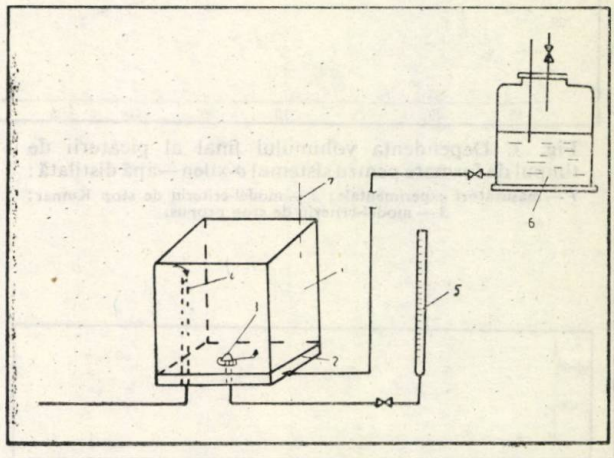


Fig. 1. Schița instalației experimentale:
1 — cuvă; 2 — zonă de liniștire; 3 — duză; 4 — preaplin; 5 — biuretă; 6 — vas Boyle-Mariotte.

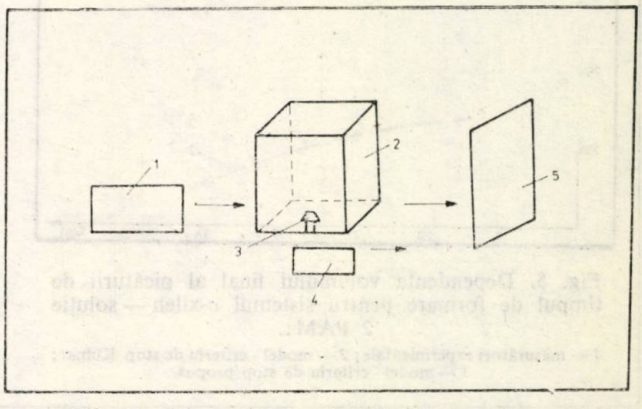


Fig. 2. Schema-bloc a instalației experimentale:
1 — sistem optic; 2 — cuvă; 3 — duză; 4 — aparat de filmat; 5 — ecran.

Pentru operarea instalației, s-a umplut, mai întîi, circuitul fazei disperse pînă la formarea unui menisc deasupra duzei și, apoi, cuva cu lichidul fazei continue. Sistemul optic se reglează pînă la obținerea unei imagini cu contur clar pe ecranul instalației.

Se notează volumul de lichid existent în biuretă, se începe filmarea și se deschid robinetele de alimentare a celor două faze la debitele stabilite. Se formează 2—3 picături și apoi se închide robinetul biuretei. Se notează volumul citit pe biuretă, marcîndu-se pe film încheierea experienței. Se citește

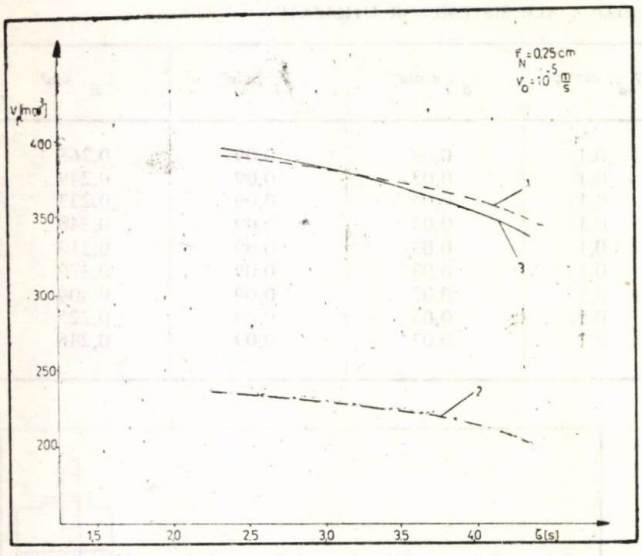


Fig. 3. Dependența volumului final al picăturii de timpul de formare pentru sistemul *o*-xilen—apă distilată:
1 — măsurători experimentale; *2* — model-criteriu de stop Kumar; *3* — model-criteriu de stop propus.

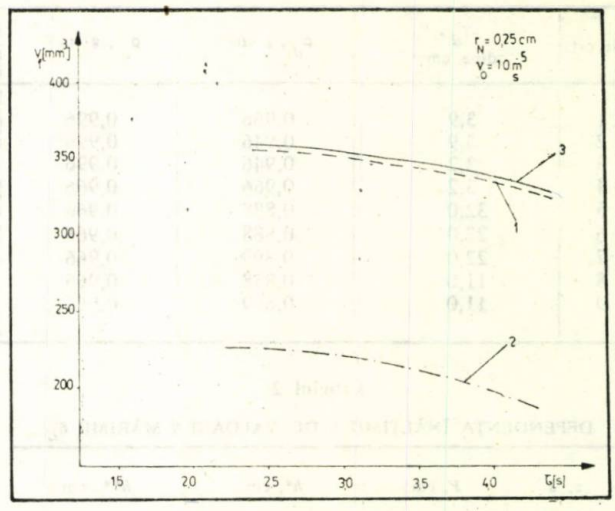


Fig. 4. Dependența volumului final al picăturii de timpul de formare pentru sistemul *o*-xilen—soluție 1 PAM:
1 — măsurători experimentale; *2* — model — criteriu de stop Kumar; *3* — model — criteriu de stop propus.

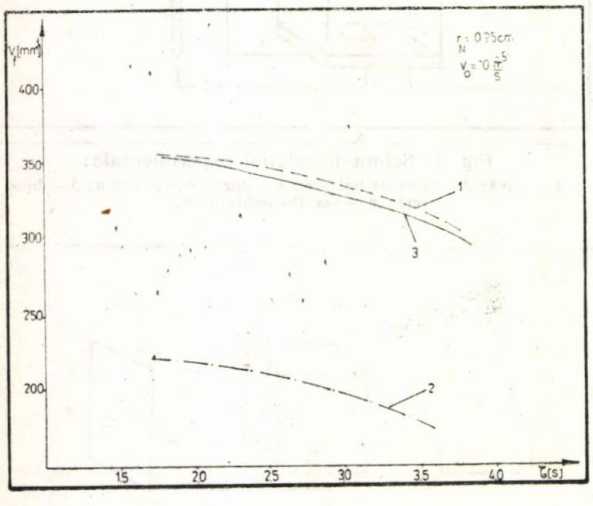


Fig. 5. Dependența volumului final al picăturii de timpul de formare pentru sistemul *o*-xilen — soluție 2 PAM:
1 — măsurători experimentale; *2* — model - criteriu de stop Kumar; *3* — model - criteriu de stop propus.

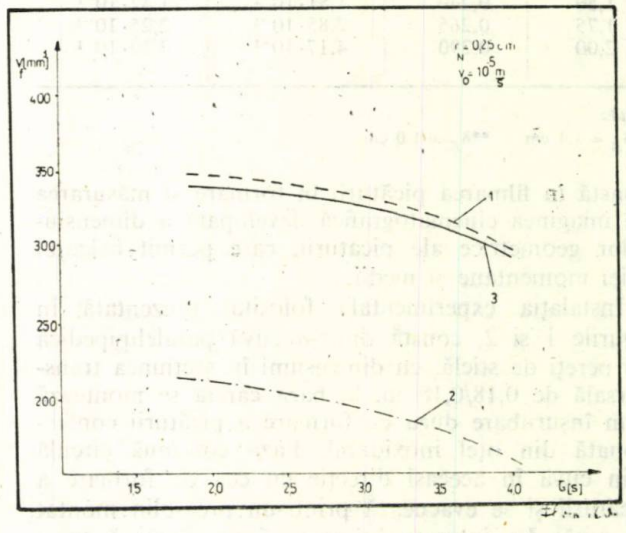


Fig. 6. Dependența volumului final al picăturii de timpul de formare pentru sistemul *o*-xilen — soluția 3 PAM:
1 — măsurători experimentale; *2* — model - criteriu de stop Kumar; *3* — model - criteriu de stop propus.

temperatura fazei continue și se presupune că cele două faze sînt în echilibru termic.

Determinările experimentale s-au făcut cu sistemul *o*-xilen — fază dispersă — și apă distilată — fază continuă. S-au repetat pentru sistemele benzen—apă distilată și toluen—apă distilată. Pentru studiul formării picăturii în medii nenewtoniene s-au ales trei soluții apoase de poliacrilamidă de concentrație variabilă și, deci, cu proprietăți reologice diferite. S-a lucrat cu cele două faze, saturate reciproc.

Proprietățile fizice ale sistemelor cu care se operează s-au determinat experimental. Densitatea s-a măsurat cu metoda picnometrului, iar viscozitatea dinamică a lichidelor newtoniene cu viscozimetrul Höppler. În ceea ce privește lichidele nenewtoniene, din informațiile din literatură și din experiența acumulată a rezultat că proprietățile reologice ale acestora prezintă o variație lentă în timp. Stabilizarea lor se face cu adaos minim de substanțe specifice; soluțiile apoase de poliacrilamidă s-au stabilizat cu adaos de pînă la 3% alcool izopropilic.

Tipul reologic al soluțiilor s-a stabilit cu testul Weissemberg, care a evidențiat comportarea lor vîscoelastică. Caracterizarea reologică a lichidelor vîscoelastice s-a făcut prin tehnica descrisă în lucrarea [2], care a furnizat constanta de elasticitate și parametrii modelului Rivlin-Ericksen, adoptat

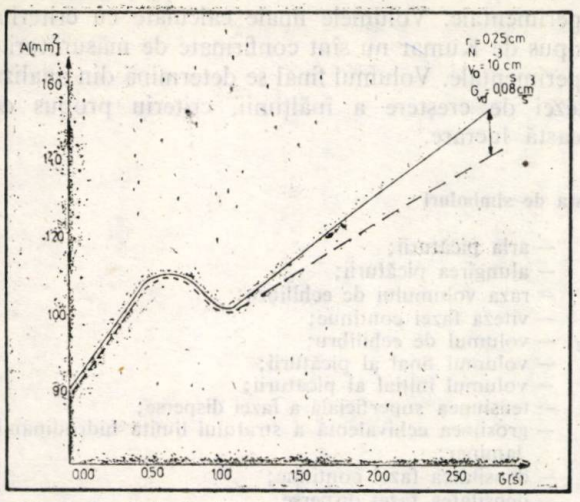


Fig. 7. Evoluţia în timp a ariei momentane a picăturii pentru sistemul *o*-xilen — apă distilată.

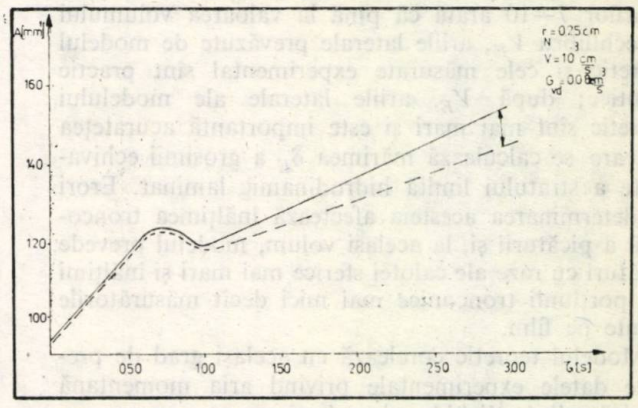


Fig. 8. Evoluţia în timp a ariei momentane a picăturii pentru sistemul *o*-xilen — soluţia 1 PAM.

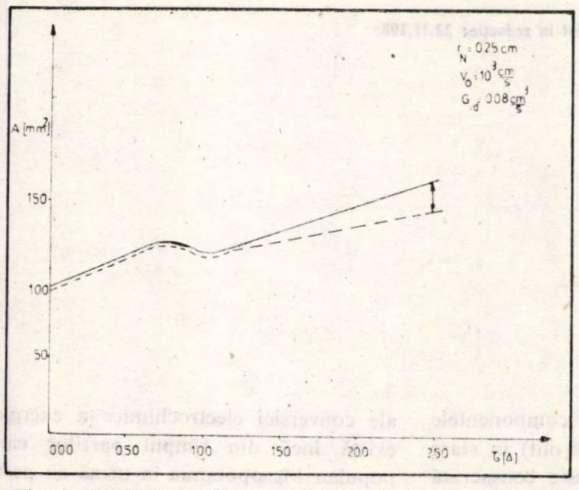


Fig. 9. Evoluţia în timp a ariei momentane a picăturii pentru sistemul *o*-xilen — soluţia 2 PAM.

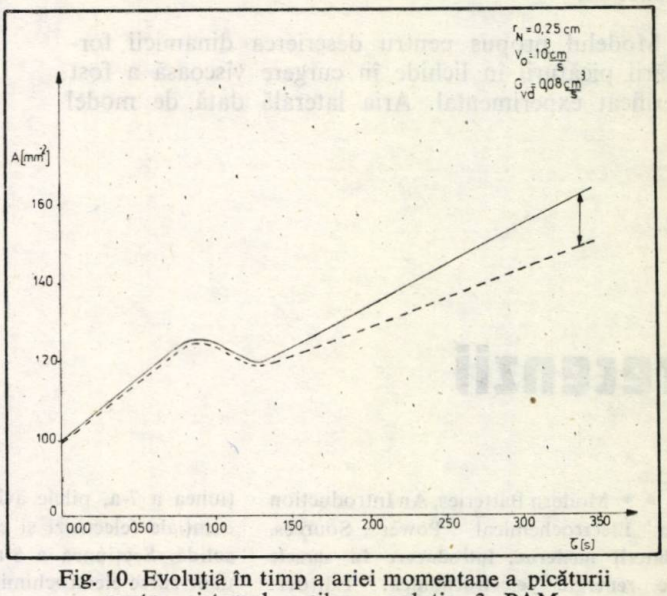


Fig. 10. Evoluţia în timp a ariei momentane a picăturii pentru sistemul *o*-xilen — soluţia 3 PAM.

pentru lichide Noll. Tensiunea superficială s-a măsurat cu metoda balanţei.

Măsurătorile experimentale au urmărit să verifice rezultatele modelului teoretic privind volumul final, volumul de echilibru şi aria momentană a picăturii în formare. În figurile 3—6, sînt prezentate comparativ rezultatele obţinute pentru volumul final al picăturii. Acesta, în modelul teoretic prezentat în lucrarea [1], se calculează cu criteriul de stop propus de K u m a r [3], criteriu care, după cum se observă în graficele prezentate, nu se confirmă experimental. Volumele finale măsurate pe filme corespund unor valori ale înălţimii h cu maximum 150% mai mari decît raza echivalentă r_E (criteriul de stop Kumar prevede că picătura se desprinde cînd $h = r_E$). Criteriul de stop pentru modelul teoretic este greu de propus. În zona desprinderii, determinată experimental, modelul teoretic prezintă viteze de creştere în timp a înălţimii h mai mari şi analiza rezultatelor obţinute poate da informaţii asupra momentului desprinderii şi, deci, a volumului final al picăturii. Pe baza acestei observaţii, s-a determinat volumul final al picăturii, dat de modelul teoretic şi prezentat în figurile 3—6. În aceste figuri, sînt prezentate rezultatele experimentale pentru sistemele newtoniene (fig. 3) şi nenewtoniene — viscoelastice (fig. 4—6). După cum se observă, se confirmă propunerile privind adoptarea modelului şi la formarea picăturilor în lichide nenewtoniene. Contrar informaţiilor din literatură, volumul final al picăturii scade cu creşterea viscozităţii aparente a fazei continue. În acest caz, rezultatul nu este surprinzător, deoarece soluţiile apoase de poliacrilamidă folosite modifică mult tensiunea superficială a fazei disperse şi influenţa acesteia asupra volumului final este mult mai pregnantă decît viscozitatea dinamică a fazei continue.

Valoarea volumului de echilibru V_E calculată cu ajutorul modelului şi dependenţa lui de viteza aparentă a lichidului din jurul picăturii se confirmă experimental.

Se observă că, pentru aria laterală, abaterile dintre model şi experienţă se menţin între 6 şi 9%. Rezultatele teoretice sînt mai mari valoric decît cele experimentale pentru toate sistemele prezentate. Analiza figurilor 7—10 arată că pînă la valoarea volumului de echilibru V_E, ariile laterale prevăzute de modelul teoretic şi cele măsurate experimental sînt practic identice; după V_E, ariile laterale ale modelului teoretic sînt mai mari şi este importantă acurateţea cu care se calculează mărimea δ_E a grosimii echivalente a stratului limită hidrodinamic laminar. Erori în determinarea acesteia afectează înălţimea tronconică a picăturii şi, la acelaşi volum, modelul prevede picături cu raze ale calotei sferice mai mari şi înălţimi ale porţiunii tronconice mai mici decît măsurătorile făcute pe film.

Modelul teoretic corelează cu acelaşi grad de precizie datele experimentale privind aria momentană a picăturii în lichide viscoelastice.

Concluzii

Modelul propus pentru descrierea dinamicii formării picăturii în lichide în curgere vîscoasă a fost verificat experimental. Aria laterală dată de model corelează, cu abateri de maximum 9%, măsurătorile experimentale. Volumele finale calculate cu criteriul propus de Kumar nu sînt confirmate de măsurătorile experimentale. Volumul final se determină din analiza vitezei de creştere a înălţimii, criteriu propus de această lucrare.

Lista de simboluri

A — aria picăturii;
h — alungirea picăturii;
r_E — raza volumului de echilibru;
v_0 — viteza fazei continue;
V_E — volumul de echilibru;
V_f — volumul final al picăturii;
V_i — volumul iniţial al picăturii;
γ_d — tensiunea superficială a fazei disperse;
δ_E — grosimea echivalentă a stratului limită hidrodinamic laminar;
ρ_c — densitatea fazei continue;
ρ_d — densitatea fazei disperse.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. chim. (Bucureşti), 37, nr. 5, 1986, p. 316.
2. TRUESDELL, C. şi NOLL, W. "The Non-linear Field Theory of Mechanics", Hanbuch der Physik III/3, Ed. Springer, 1965.
3. KUMAR, R., C.E.S. 26, 1971, p. 177.

Intrat în redacţie: 22.II.1985

recenzii

* * * Modern Batteries, An Introduction to Electrochemical Power Sources. **Baterii moderne. Introducere în sursele de energie electrochimică.** Editori: C. A. Vincent ş.a., Ed. Edward Arnold, Anglia, 1984, 264 pag.

„Modern Batteries" constituie rodul colaborării dintre oamenii de ştiinţă scoţieni şi italieni şi conţine 8 secţiuni, apendice, glosar şi index alfabetic. Introducerea în subiect, cu o succintă retrospectivă istorică şi consideraţii referitoare la genurile surselor de energie electrochimice şi aplicaţiile lor, se găsesc în secţiunea 1, urmată de bazele teoretice (strat dublu electric, potenţial, termodinamica surselor galvanice, aspecte cinetice şi performanţe), înserate în secţiunea a 2-a. Sistemelor convenţionale, primare şi secundare le sînt rezervate secţiunile a 3-a şi a 4-a, iar în secţiunea a 5-a se prezintă pile primare şi secundare neconvenţionale, echipate cu anod de litiu şi diverşi depolarizanţi catodici. Pilele fierbinţi, în diverse alternative, se descriu în secţiunea a 6-a, iar în secţiunea a 7-a, pilele avînd componentele esenţiale (electrozi şi electrolit) în stare solidă. Secţiunea a 8-a este consacrată unor surse electrochimice hibride (metal-aer, metal-halogen şi metal-hidrogen). În apendice se fac recomandări asupra modului de exploatare şi de încărcare optime şi un tabel cu valori ale unor mărimi electrice şi factori de conversie. Un util şi relativ complet glosar de termeni uzuali în conversia electrochimică a energiei şi un index funcţional încheie lucrarea.

Un mare număr de figuri (199) ilustrează foarte sugestiv diversele secţiuni ale cărţii, scrisă într-un stil fluent, plăcut, la un nivel accesibil cititorului cu cunoştinţe medii de chimie şi fizică. Se remarcă o deosebită grijă pentru prezentarea atractivă şi variată a aspectelor legate de tehnologia surselor galvanice şi pentru multiplele validări ale lor, de la microconsumator la macroconsumator, de la stimulatorul cardiac la staţia de acumulare destinată nivelării producţiei din centralele termoelectrice, de la sistemele convenţionale, apoase, (vestigii ale conversiei electrochimice a energiei există încă din timpul parţilor care populau Mesopotamia în urmă cu peste două milenii), pînă la cele neconvenţionale, care apelează la solvenţi neapoşi, electroliţi solizi, anozi de metale alcaline etc. În legătură cu acestea din urmă, este reliefat aportul ştiinţei materialelor şi al progreselor tehnologice, în general, fără care n-ar fi fost posibilă apariţia şi dezvoltarea lor.

Volumul se remarcă prin densitatea mare de informaţie ştiinţifică şi tehnologică, prin comentariile pertinente ce însoţesc diversele surse electrochimice de putere şi alternativele lor tehnologice, prin sublinierea destinaţiei acestora şi prin aprecierea critică a genurilor şi modelelor comercializate — pe scară largă sau restrînsă.

Lucrarea se recomandă specialiştilor în conversia electrochimică, a energiei, cercetătorilor şi studenţilor, datorită informaţiei moderne şi aprecierii critice a diverselor pile galvanice menţionate.

L. ONICIU

ELENA HOPÎRTEAN
FIAMMETTA KORMOS

Electrodul de wolfram pentru măsurători industriale de *p*H

C.Z.: 621.3.032.2:543.257.1

Se elaborează şi se caracterizează electrodul de wolfram H^+ — sensibil. Acest electrod este adecvat pentru măsurători de pH în flux, în medii puternic bazice, la temperaturi ridicate şi în prezenţă de suspensii, emulsii. În urma experimentărilor industriale, se recomandă utilizarea lui în controlul pH-ului în procesul de industrializare a sfeclei de zahăr.

The paper deals with the manufacturing and characterization of the wolfram electrode sensitive to H^+. This electrode is used for flow pH measurements, in strongly basic media, at high temperatures and in the presence of suspensions and emulsions. According to the results obtained by large scale tests, it is recommended for pH control in sugar beet processing.

Был разработан и охарактеризован вольфрамовый электрод H — чувствительный. Этот электрод годится для измерения pH в потоке, в сильно щелочных средах, при повышенных температурах и в присутствии суспензий, эмульсий. На основе промышленных испытаний рекомендуется его использование для контроля pH в процессе промышленной переработки сахарного свекла.

Electrozii H^+ — sensibili, cu rezistenţă mecanică mai ridicată, sînt solicitaţi, mai ales, în condiţii industriale, în controlul automatizat al *p*H-ului. În cazul determinărilor industriale în condiţii speciale (suspensii, emulsii), ca urmare a acoperirii suprafeţei, suprafaţa electrodului de sticlă se insensibilizează rapid. Reactivarea poate fi realizată prin curăţire mecanică, respectiv chimică, la care electrodul de sticlă nu rezistă în mod satisfăcător.

Electrozii metalici H^+ — sensibili cei mai cunoscuţi din literatură sînt cei de stibiu, wolfram, bismut şi telur [1]. Aceşti electrozi funcţionează ca electrozi de tipul metal/oxid de metal şi au o precizie de $\pm$ 0,2 *p*H [1, 3]. O caracteristică generală a acestora este că funcţia electrodică nu este lineară pe tot domeniul de *p*H (0—14). Funcţia electrodică ($E = f(p\mathrm{H})$ nu se schimbă în timp în privinţa raportului mV/*p*H, dar valorile efective de potenţial la acelaşi *p*H, variază, motiv pentru care electrodul necesită recalibrare zilnică [2, 4]. Potenţialul electrozilor este mult influenţat de conţinutul în săruri al soluţiei [1].

În această lucrare s-au stabilit caracteristicile funcţionale ale electrodului de wolfram, utilizabil la determinări de *p*H în mediu puternic bazic şi emulsii.

Partea experimentală

Electrodul de wolfram constă dintr-o baghetă metalică de wolfram, fixată într-un corp electrodic din polipropilenă, material plastic cu bună stabilitate chimică.

Determinările potenţiometrice s-au efectuat în soluţii agitate şi termostatate la 20 şi 95°C cu ajutorul instalaţiei din figura 1. Electrodul de referinţă de tip calomel saturat este de o construcţie specială prin care elementul de referinţă al electrodului este menţinut la temperatura mediului ambiant.

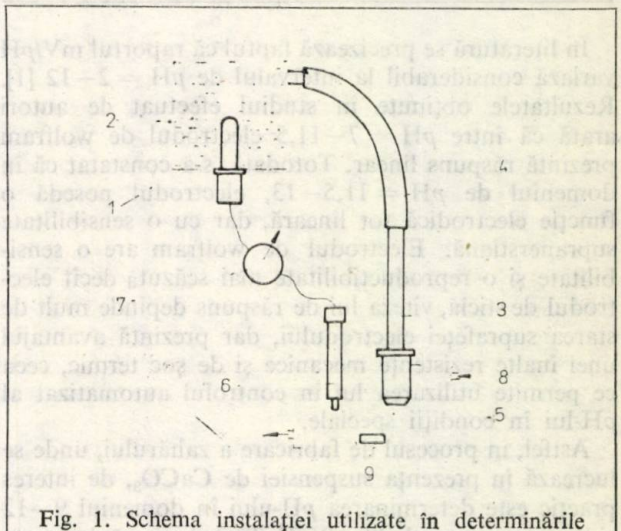


Fig. 1. Schema instalaţiei utilizate în determinările potenţiometrice:
1 — element intern de referinţă; *2* — rezervor cu soluţie de KCl saturată; *3* — alonjă de referinţă; *4* — tub de alimentare cu KCl saturată; *5* — celulă de măsură; *6* — electrod indicator de wolfram; *7* — *p*H/mV-metru; *8* — termostatare; *9* — agitare magnetică.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN şi dr. chim. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

Soluţiile-etalon de *p*H utilizate pentru domeniul de *p*H = 1—9 au fost soluţii-tampon de *p*H clasice (tetraoxalat de potasiu pentru *p*H = 1,68; fosfat monopotasic + fosfat disodic pentru *p*H = 6,86 şi borax pentru *p*H = 9,23), iar pentru medii puternic bazice s-au preparat etaloane speciale de *p*H după recomandările date de B a t e s [5]. *p*H-ul soluţiilor-tampon a fost determinat cu electrodul de hidrogen.

Rezultate şi discuţii

Caracteristicile funcţionale de *p*H ale electrodului de wolfram s-au studiat comparativ cu cele ale electrodului de sticlă H^+ — sensibil de producţie proprie, tip HT, funcţionabil la temperatură înaltă (~95°C). Rezultatele determinărilor la 20°C sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FUNCŢIONALE ALE ELECTROZILOR H^+ SENSIBILI LA 20°C

Caracteristici funcţionale	Electrod	
	HT	W
Domeniu de *p*H	1—10,5	7—11,5
Domeniu de temperatură, °C	0—90	0—100
Coeficient de temperatură, mV/°C	0,6	1,8
Raport mV/*p*H	58	48
Reproductibilitate	0,1 *p*H	0,25 *p*H
Rezistenţă electrică	50—100 M Ω	15 k Ω
Timp de răspuns, s	60	100
Interferenţe	HF, coloizi	H_2S, As^{3+}

În literatură se precizează faptul că raportul mV/*p*H variază considerabil la intervalul de *p*H = 2—12 [1]. Rezultatele obţinute în studiul efectuat de autori arată că între *p*H = 7—11,5 electrodul de wolfram prezintă răspuns linear. Totodată, s-a constatat că în domeniul de *p*H = 11,5—13, electrodul posedă o funcţie electrodică tot lineară, dar cu o sensibilitate supranerstiană. Electrodul de wolfram are o sensibilitate şi o reproductibilitate mai scăzută decît electrodul de sticlă, viteza lui de răspuns depinde mult de starea suprafeţei electrodului, dar prezintă avantajul unei înalte rezistenţe mecanice şi de şoc termic, ceea ce permite utilizarea lui în controlul automatizat al *p*H-lui în condiţii speciale.

Astfel, în procesul de fabricare a zahărului, unde se lucrează în prezenţa suspensiei de $CaCO_3$, de interes practic este determinarea *p*H-ului în domeniul 9—12 şi la temperatura de 85—95°C. Ţinînd seamă de aceste condiţii, s-a studiat mai detaliat comportarea electrozilor H^+ — sensibili în această situaţie.

În figura 2 s-a prezentat comparativ funcţia electrodică a electrodului de wolfram şi de sticlă (HT) la

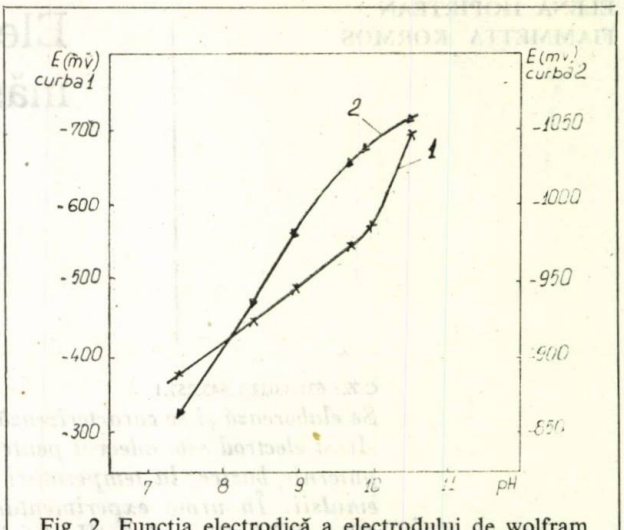


Fig. 2. Funcţia electrodică a electrodului de wolfram şi de sticlă (HT), la 95°C:
1 — electrod de wolfram; *2* — electrod de sticlă HT.

temperatura de 95°C, în intervalul de *p*H = 7,4—10,5. Modificarea *p*H-ului soluţiilor etalon (tabelul 2) în urma creşterii temperaturii la 95°C s-a calculat pe baza coeficientului de temperatură dat de B a t e s [5]. Aceste valori coincid cu cele experimentale obţinute cu electrodul de hidrogen.

Tabelul 2

MODIFICAREA *p*H-LUI SOLUŢIILOR-ETALON DE *p*H CU CREŞTEREA TEMPERATURII

Temperatură, °C	*p*H-ul soluţiilor-etalon					
20	8,0	9,0	10,8	11,5	12,2	12,8
95	7,4	8,4	9,0	9,7	9,9	10,5

În conformitate cu datele din literatură [6], la temperatura de 95°C, sensibilitatea electrodului de wolfram a crescut, atingînd valoarea de 72 mV/*p*H în intervalul de *p*H = 8—11,5. La fel şi sensibilitatea electrodului de sticlă HT a ajuns la aceeaşi valoare, dar într-un interval de *p*H mai restrîns (*p*H = 8—10). Aceste valori corespund unei comportări nernstiene la 95°C.

Stabilitatea curbei de calibrare a electrodului de wolfram s-a urmărit statistic prin metoda corelării seriale [7], calculîndu-se valoarea coeficientului corelaţiei seriale (R_1) pe baza ecuaţiei următoare:

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i y_{i+1} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2}{n}}{\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2}{n}}$$

unde 1 este decalajul dintre datele unei perechi de valori; $y_i y_{i+1}$ sînt perechile de date corelate. Perechile

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR A_0 ŞI A_1 AI CURBEI DE CALIBRARE

Parametrul	Determinarea nr:											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A_0, mV	140,1	159,0	138,3	160,1	148,2	139,0	102,0	98,6	84,0	136,2	141,0	141,2
A_1,mV/pH	60,4	61,1	59,4	59,0	60,5	60,0	52,9	52,1	50,1	59,5	60,5	60,0

Tabelul 4

VALORILE COEFICIENTULUI DE CORELAŢIE SERIALĂ PENTRU PARAMETRII CURBEI DE CALIBRARE

Parametrul curbei	Determinări luate în calcul	$R_{1(exp)}$. comparat cu valorile tabelate	Decizia
A_1, mV/pH	1−6	$R_{1(0,975)} = -0,708 < R_{1exp} = 0,086 < R_{1(0,025)} = 0,345$	sistem stabil
A_0, mV	1−6	$R_{1(0,975)} = -0,708 < R_{1exp} = -0,479 < R_{1(0,025)} = 0,345$	
A_1, mV/pH,	1−9	$R_{1(0,005)} = 0,505 < R_{1exp} = 0,523$	sistem instabil
A_0, mV	1−9	$R_{1(0,005)} = 0,505 < R_{1exp} = 0,98$	
A_1, mV/pH,	1−6 şi 10−12	$R_{1(0,975)} = -0,593 < R_{1exp} = -0,159 < R_{1(0,025)} = 0,360$	sistem stabil
A_0, mV	1−6 şi 10−12	$R_{1(0,975)} = -0,593 < R_{1exp} = -0,189 < R_{1(0,025)} = 0,366$	

de date s-au obţinut din şirul de date $y_i \ldots y_n$, care au reprezentat A_1 — panta, respectiv A_0 — ordonata la origine din ecuaţia dreptei celei mai probabile obţinută pentru funcţia electrodică ($E = f_{(pH)}$) prin metoda celor mai mici pătrate, în intervalul de pH = 8−11,5, măsurat la 20°C, corespondent la pH = 7,4−9,7, la 95°C.

În acest scop s-au efectuat cîte şase determinări pe zi, la 95°C. În a doua zi, la determinarea a noua, s-a observat funcţionarea nesatisfăcătoare a electrodului. S-a curăţit suprafaţa electrodului cu hîrtie abrazivă fină, apoi s-au continuat determinările. Valorile A_0 şi A_1, calculate din datele acestor determinări, s-au prezentat în tabelul 3, iar rezultatele aplicării testului corelării seriale, în tabelul 4.

Prin compararea valorilor lui R_1 experimentale cu cele tabelate, s-a constatat că, în prima zi, curba de calibrare a fost stabilă, iar în a doua zi, după un număr de trei determinări, curba a devenit instabilă. După ce electrodul a fost şlefuit, sistemul a revenit la stabil. Deci, electrodul de wolfram necesită o curăţire zilnică. Pentru îndepărtarea crustei de $CaCO_3$, electrodul a fost tratat cu HCl concentrat, timp de 2 min, apoi spălat cu apă distilată şi şlefuit cu hîrtie abrazivă fină, pînă ce suprafaţa lui a devenit lucioasă [3].

În concluzie, pentru măsurători de pH în mediu bazic, la temperaturi înalte, este adecvat electrodul de wolfram. Pentru aceasta pledează şi faptul că, fiind realizat dintr-un metal cu duritate ridicată, rezistă timp mai îndelungat la îndepărtarea mecanică a crustei de $CaCO_3$, decît electrozii de pH uzuali (sticlă, stibiu, etc.).

Electrodul de wolfram, realizat şi caracterizat în modul prezentat, se experimentează cu rezultate bune în întreprinderile Centralei de industrializare a sfeclei de zahăr.

Bibliografie

1. BATES, R. G., J. Electroanal. Chem. **2**, 1961, p. 93.
2. EL WAKKAD, S. E. S., SALEM, T. M. şi EL SAYED, J. A., J. Chem. Soc., 50, 1928, p. 2 125.
3. IZMAILOV, N. A., Ref. Zhnr. Khim., 1955, p. 2 964.
4. GOURD, A. K., C. A. **83**, 1975, 57503 j. Sch. Sci. Rev. **55**, 1974, p. 768.
5. BATES, R. G. şi BOVER, V. E., Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1 322.
6. VOLOSIN, E. S., POGREBNIAK, A. V. şi SEMERKO, M. R., Saharnaia Promîsl. **10**, 1981, p. 31.
7. LITEANU, C. şi HOPÎRTEAN, E., Fresenius Z. Anal. Chem. **288**, 1977 p. 59.

Intrat în redacţie: 17.VI.1985

brevete

COMPOZIŢIE PENTRU CURELE DE TRANSMISIE

Brevet R.S.R. nr. 86795

Invenţia se referă la o compoziţie pentru curele de transmisie, necesare dispozitivelor pentru determinarea caracteristicilor cinematice de la întrerupătoarele de medie şi înaltă tensiune.

Compoziţia este constituită din 100 p. gr. cauciuc butadienstirenic, 5 p. gr. ZnO, 2 p. gr. ulei mineral, 1 p. gr. fenil-β-naftilamină, 0,2 p. gr. 2-mercaptobenztiazol, 2,8 p. gr. tetrametiltiuramdisulfură, 0,5 p. gr. sulf, 70 p. gr. negru de fum, 30 p. gr. silice activă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:
— siguranţă în funcţionarea utilajelor;
— caracteristici de calitate superioare articolelor similare;
— cost de preţ redus.

Dosar nr. 110041
Data înregistrării: 17.02.1983
Data publicării: 30.04.1985
Int. Cl.³: CO8C11/06/ / CO8C11/08
Titular: Întreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc, Braşov

COSTEL SÂRBU
CONSTANTIN MĂRUȚOIU

Detecția prin diminuarea și stingerea fluorescenței a compușilor separați prin cromatografia pe strat subțire

II. Utilizarea luminoforilor organici

C.Z.: 543.544:535.371

În lucrare se prezintă compușii organici fluorescenți cu utilizarea cea mai largă în cromatografia pe strat subțire. Se discută, de asemenea, caracteristicile acestora din punctul de vedere al sensibilității și selectivității detecției comparativ cu luminoforii anorganici.

This paper deals with the fluorescent organic compounds largely used in thin layer chromatography. It also presents their characteristics regarding the selectivity and sensitivity of the detection as compared to the inorganic luminophores.

В работе представлены фторографические соединения с наиболее широким использованием в тонкослойной хроматографии. Обсуждаются, также их характеристики с точки зрения чувствительности и селективности детекции в сравнении с неорганическими люминофорами.

Morinul și berberina

Cu toate că luminoforii de natură organică au fost folosiți pentru prima dată în cromatografie în vederea detecției compușilor separați, continuînd și astăzi să fie utilizați în aceeași măsură ca și cei anorganici, în majoritatea lucrărilor de referință, importanța acestora este ignorată, utilitatea lor fiind considerată doar în cazuri de excepție.

Primii care au folosit luminoforii organici în cromatografie au fost Brockmann și Volpers [1]. Aceștia au folosit morinul (o pentahidroxiflavonă) pentru impregnarea oxidului de aluminiu, imprimîndu-i acestuia o fluorescență galbenă puternică, după următoarea rețetă: la o pastă de 500 g Al_2O_3 în 600 cm³ metanol, sub agitare continuă, s-a adăugat o soluție de 300 mg morin în 500 cm³ metanol și s-a agitat în continuare, pînă lichidul de deasupra s-a decolorat. După uscare timp de 2 h la 150°C, preparatul galben-lămîie a avut treapta de activare II. Cînd s-au folosit acizi difenilfluoridin sulfonici, în același scop, aceștia avînd o fluorescență roșie mai puternică în soluție alcoolică decît în soluție apoasă, a fost nevoie, în aceleași condiții, de 30—40 mg luminofor pentru 500 g Al_2O_3.

S-a constatat de asemenea, că atunci cînd s-a folosit oxidul de magneziu ca fază staționară, cantitatea de morin a fost de numai 150 mg pentru 500 g oxid.

Pentru a realiza silicagel fluorescent, cei doi autori au folosit, pentru o pastă de 500 g acid silicic în 500 cm³ metanol, 250 mg berberină în 500 cm³ metanol. Preparatul spălat cu metanol și uscat la 150°C este galben-pal și prezintă fluorescență verde-galbenă.

Brockmann și Volpers [1] au testat și alți luminofori organici, ca oranj-acridina, care manifestă în ultraviolet fluorescență roșie, precum și acidul salicilic, care prezintă fluorescență albastră. Aceștia din urmă, însă, au prezentat dezavantajul că, în timpul eluției cu anumiți solvenți, se solubilizează. Pe baza încercărilor făcute, s-a găsit că berberina este mai adecvată pentru acidul silicic, deoarece nu este solubilizată și antrenată de către solvenții uzuali, morinul dovedindu-se cel mai potrivit pentru alumină. Ca sursă de lumină ultravioletă, s-a folosit o lampă cu vapori de mercur a cărei filtru a fost transparent pentru liniile 365—365,5 nm, precum și o lampă cu vapori de mercur mai puternică, cu filtru adecvat, care a permis obținerea unei lumini ultraviolete de 253,7 nm.

S-a observat că zonele ergosterinei și acetatului de ergosterină, care sînt invizibile la 365 nm, devin foarte vizibile la lungimi de undă mai mici. Același comportament s-a constatat și în cazul patulinei. Alți compuși studiați au fost o serie de benzaldehide și esterii fenil-fenacil ai acizilor grași.

Într-o altă lucrare, Brockmann și Beyer [2] reiau problemele legate de vizualizarea compușilor în ultraviolet, prezentînd rezultatele obținute asupra unor derivați ai stilbenului.

Dacă berberina, care în multe cazuri s-a dovedit superioară silicagelului F_{254} (Merck), după cum a arătat Mamlok [3], a fost aproape uitată, morinul s-a utilizat mult în cromatografie. Astfel, Cerny și colaboratorii [4] au folosit morinul pentru impregnarea plăcilor de alumină, sau pentru prepararea unei soluții de pulverizare 0,005—0,01% în metanol în vederea detecției unor steroizi. Milborrow [5] a arătat că morinul poate fi util în detecția unor clase diverse de compuși, iar Schellenberg [6] l-a folosit pentru vizualizarea în ultraviolet a polipeptidelor, în timp ce Anet și colaboratorii [7] folosesc metoda lui Brockmann și Volpers [1] pentru separarea și detecția unor compuși din uleiul de cicuta.

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

Galbenul de pinacryptol

O atenție deosebită trebuie acordată galbenului de pinacryptol (Pinacryptol Yellow), care, deși a fost relativ puțin folosit în cromatografie, se consideră a fi un reactiv universal pentru detecția în ultraviolet a compușilor separați prin cromatografie în strat subțire (CSS), asemănător berberinei.

Holness și Stone [8] au folosit pentru prima dată galbenul de pinacryptol ca reactiv de pulverizare în vederea detecției alchilsulfaților cu lanț lung separați prin cromatografia pe hîrtie. De atunci, acest colorant a fost larg utilizat pentru detecția detergenților anionici, cum ar fi alchilsulfații, alchilsulfonații sau alchilbenzensulfonații [9, 10]. Această metodă a fost, de asemenea, utilizată pentru detecția acidului sulfamic N-substituit, ciclamat [11], ca și pentru detecția unor anioni organici acizi puternici, cum ar fi $R-O-PO_3^{2-}$, $R-O-SO_3^-$, $R-SO_3^-$, $R-PO_3^{2-}$, $RNH-SO_3^-$, $RNH-PO_3^{2-}$, în care substituentul R este mai lung decît n-C_3H_7 [12].

Takeshita și colaboratorii [13] au folosit o soluție alcoolică 0,2% pentru detecția alchilsulfonaților și alchilbenzensulfonaților de sodiu separați pe straturi de poliamidă sau celuloză, cînd în lumină ultravioletă la 254 nm, după pulverizare, toți compușii studiați apar ca spoturi galbe. e fluorescente pe un fond strălucitor, limita de detecție fiind cuprinsă între 0,05 și 2 μg/spot.

Alți luminofori organici folosiți în CSS

Soluțiile de pulverizare folosite în mod obișnuit în CSS includ soluția apoasă 0,004—0,04% fluoresceină sodică utilizată pentru detecția barbituricelor în toxicologie [14], sau pentru detecția unor sulfamide separate pe silicagel G [15]. În această din urmă lucrare, pentru prepararea pastei de silicagel în locul apei, s-a folosit o soluție obținută din 20 mg fluoresceină dizolvată în 1,2 ml NaOH 0,1N și adusă în final la un volum de 60 ml. Fluoresceina sodică au mai folosit-o Wieland și colaboratorii [16], precum și Billetter și Martius [17], pentru detecția vitaminei K.

Mangold și Malins [18, 19] au folosit 2',7'-diclorfluoresceina ca un reactiv de vizualizare nedestructiv. Soluția de pulverizare se prepară ca soluție alcoolică 0,2% și este foarte utilă pentru detecția multor compuși organici și a unor ioni anorganici sub formă de spoturi galbene-verzi pe un fond purpuriu, mai ales la 254 nm. În acest mod, s-au vizualizat după separare prin CSS esteri ai acizilor grași [20—22], gliceride [23], precum și fosfolipide din ser [24].

Rodamina 6G a fost folosită de Reitsema [25] pentru caracterizarea unor esențe de uleiuri, după metoda indicată de White și Dryden [26]. Scrignar [27] a folosit rodamina 6G pentru detecția unor fosfatide, cerebrozide sau a unor sulfatide.

Rodamina B s-a utilizat, de asemenea, pe scară largă în CSS. Astfel, Peereboom și Beckes [28] au folosit o soluție 0,05% pentru detecția unor conservanți (acid benzoic, acid sorbic, acid salicilic, etc.) prin pulverizare și urmărire la 366 nm, cînd, de exemplu, acidul benzoic apare albastru purpuriu, iar acidul sorbic roz-oranj. S-a constatat că flavonele sting fluorescența rodaminei B, în timp ce flavanonele mențin fluorescența nemodificată [29]. Tschesche și colaboratorii [30] au găsit că derivații ai pirenului se apropie mult mai bine de luminoforii anorganici, îndeplinind condițiile unui luminofor ideal. Aceștia au folosit 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfonatul de sodiu (P_0) și 3,5-dihidroxipiren-8,10—disulfonat de sodiu (P_2) pentru detecția unor compuși din diferite clase, adăugînd la pasta de adsorbant o soluție apoasă de derivat pirenic (1/3 mg P_0, respectiv, 1/4 mg P_2 pentru 1 g silicagel G). După developare, plăcile s-au uscat la 110°C, iar după răcire 5 min la aer au fost examinate în ultraviolet la 366 nm. Substanțele au apărut pe un fond slab fluorescent sub formă de spoturi, intens fluorescente sau întunecate.

Diverși derivați ai acridinei s-au dovedit foarte utili în detecția acizilor dicarboxilici [31]. Pentru a se obține un fond mai uniform, derivații acridinici s-au adăugat direct în faza mobilă formată din cloroform: metanol : amoniac (3:2:1). Acizii dicarboxilici au apărut ca spoturi fluorescente, atît la 254, cît și la 366 nm.

Cu rezultate bune s-au mai folosit sulfatul de chinină, pentru detecția zaharurilor fosforilate prin urmărire la 254 și 366 nm [32], soluția alcoolică de acid *p*-aminohipuric, care prin încălzire la 140°C pe placă formează compuși fluorescenți cu anumite zaharuri [33], sau soluția apoasă 0,1% primulină, pentru detecția unor steroizi care nu absorb în ultraviolet [34].

În scopul micșorării limitei de detecție a compușilor organici halogenați separați prin CSS, Ballschmiter și Tölg [35] au studiat 24 de compuși organici ca reactivi de fluorescență în CSS. Dintre aceștia, numai următorii compuși s-au dovedit a fi eficienți: N,N,N',N',-tetraetilbenzidina (fluorescență albastră), N-dimetilaminofluoranten (fluorescență galbenă-verzuie), N-metilcarbazol (fluorescență albastră deschisă), 3-aminopiren (fluorescență albastră deschisă), rodamină B (fluorescență galbenă-roșie) și rezorufina (fluorescență galbenă-roșie).

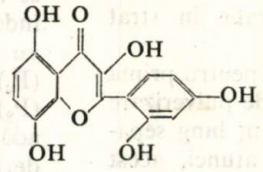
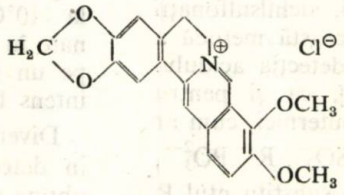
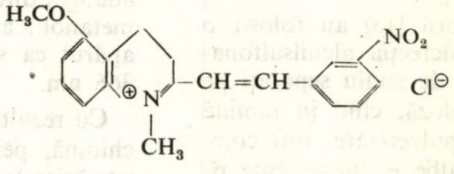
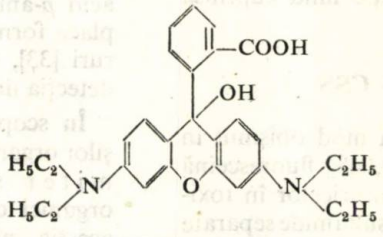
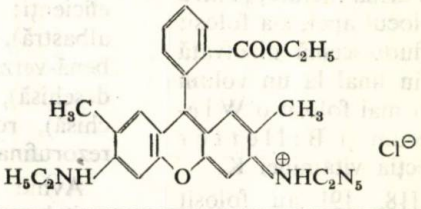
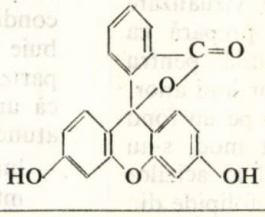
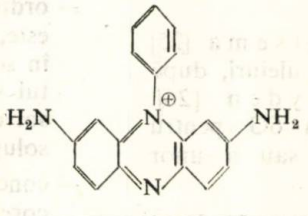
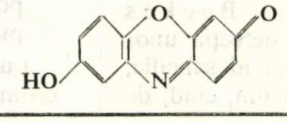
Avînd în vedere că pentru caracterizarea fluorescenței compușilor există puține reguli general valabile, condițiile pentru realizarea unor detecții optime trebuie stabilite în mod empiric, pentru fiecare caz în parte. Ballschmiter și Tölg [35] consideră că următorii trei factori trebuie luați în considerare, atunci cînd se alege un luminofor organic:

— luminoforul să conțină pe cît posibil una sau mai multe grupări reactive;
— ordinul de mărime a fluorescenței unui luminofor, este, de obicei, mult mai mare cînd acesta se află în soluție, de aceea sensibilitatea detecției pe stratul subțire va putea fi ridicată prin adaosul unui solvent, cu punctul de fierbere cît mai ridicat, la soluția de pulverizat;
— concentrația compusului fluorescent trebuie să corespundă cantităților minime de substanță care poate fi detectată, adică concentrația soluției de pulverizare, în general, să fie diluată.

Luminoforii organici cei mai eficienți, folosiți în cromatografia pe strat subțire sînt redați în tabelul 1.

Tabelul 1

LUMINOFORII ORGANICI CEI MAI EFICIENȚI UTILIZAȚI ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

Denumirea luminoforului	Structura chimică	Bibliografie
Morin		[1,2,4,—7]
Berberina		[1,3]
Galben de pinacryptol		[8—13]
Rodamina B		[28,29]
Rodamina 6G		[25—27]
Fluoresceina		[14—17]
Safranina		[35]
Rezorufina		[35]

Concluzii

Deşi oferă posibilităţi mai largi, detecţia în ultraviolet a compuşilor separaţi prin CSS s-a dezvoltat relativ recent şi nu într-un mod sistematic.

Folosirea luminoforilor în CSS oferă metode mai sensibile, mai selective şi nedestructive, comparativ cu reacţiile de culoare.

Fenomenul care are loc, în special, în cazul plăcilor cu luminofori anorganici, este un proces de diminuare a fluorescenţei şi nu de stingere propriu-zisă; dacă, însă, se folosesc luminofori organici, atunci procesul poate fi atît de diminuare cît şi de stingere a fluorescenţei, stingerea avînd loc în urma interacţiunilor dintre luminofor şi compuşii separaţi.

Popularitatea ortosilicatului de zinc activat cu mangan, luminoforul din plăcile Merck, pare să fie determinată de fluorescenţa lui verde (sensibilitatea ochiului uman fiind maximă la verde), de indiferenţa lui faţă de proprietăţile cromatografice ale adsorbenţilor, precum şi de preţul de cost, relativ scăzut.

Dintre luminoforii organici, cei mai promiţători par a fi berberina, 2', 7'-diclorfluoresceina şi galbenul de pinacryptol, care au însuşiri de reactivi universali.

Amestecurile de luminofori, deşi, aşa cum s-a arătat cresc considerabil selectivitatea şi sensibilitatea detecţiei, s-au folosit foarte rar.

Avînd în vedere posibilităţile multiple de detecţie în ultraviolet, determinate, în primul rînd, de sensibilitatea fluorescenţei la modificările de mediu şi de structură — fluorescenţa fiind mult mai sensibilă decît culoarea — se poate afirma că acestea au fost exploatate numai parţial, pînă în prezent.

Bibliografie

1. BROCKMANN, H. şi VOLPERS, F., Berichte, **88**, 1947, p. 77.
2. BROCKMANN, H. şi BEYER, H., Angew. Chem., **63**, 1951, p. 133
3. MAMLOK, L., J. Chromatog. Sci., **19**, 1981, p. 53.
4. CERNY, V., JOSKA, J. şi LOBLER, L., Coll. Czech. Chem. Commun **26**, 1961, p. 1658.
5. MILBORROW, B. V., J. Chromatog., **19**, 1965, p. 194.
6. SCHELLENBERG, P., Angew. Chem., **1**, 1962, p. 114.
7. ANET, E. F. L. J., LYTHGOE, B., SILK, M. H. şi TRIPPETT, S., J. Chem. Soc., 1953, p. 309.
8. HOLNESS, H. şi STONE, W. R., Nature, **176**, 1955, p. 604.
9. BARECKY, J., J. Chromatog., **2**, 1959, p. 612.
10. DESMOND, C. T. şi BORDEN, W. T., J. Am. Oil Chemist's Soc., **41**, 1964, p. 552.
11. NAGASAWA, K., OGAMO, A. şi ANRYU, K., J. Chromatog., **52**, 1970, p. 173.
12. NAGASAWA, K., OGAMO, A. şi ANRYU, K., J. Chromatog., **67**, 1972, p. 113.
13. TAKESHITA, R., JIUNAI, N., YOSHIDA, H., J. Chromatog., **123**, 1976, p. 301.
14. MACHATA, G., Mikrochim. Acta, 1960, p. 79.
15. KLEIN, S. şi KHO, B. T., J. Pharm. Sci., **51**, 1962, p. 966.
16. WIELAND, T., LUBEN, G. şi DETERMANN, H., Experentia, **18**, 1962, p. 430.
17. BILLETER, M. şi MARTIUS, C., Biochem. Z., **334**, 1961, p. 304.
18. MALINS, D. C. şi MANGOLD, H. K., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **31**, 1960, p. 576.
19. MANGOLD, H. K. şi MALINS, D. C., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **31**, 1960, p. 383.
20. APPLEWKITE, T. H., DIAMOND, H. J. şi GOLDBLATT, L. A., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **38**, 1961, p. 609.
21. MARRIS, L. J., Chem. Ind., London, 1962, p. 1238.
22. RUGGIERI, S., Nature, **193**, 1962, p. 1282.
23. RYBIKA, S. M., Chem. Ind. London, 1962, p. 308.
24. VOGEL, W. C., DOIZAKI, W. M. şi ZIEVE, L., Lipid. Res., **3**, 1962, p. 138.
25. REITSEMA, R. H., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 960.
26. WHITE, J. W. şi DRYDEN, E. C., Anal. Chem., **20**, 1948, p. 853.
27. SCRIGNAR, C. B., J. Chromatog., **14**, 1964, p. 189.
28. COPIUS-PEEREBOOM, J. W. şi BECKES, H. W., J. Chromatog., **14**, 1964, p. 417.
29. NEW, R., Arch. Pharm., 292, 1959, p. 431.
30. TSCHESCHE, R., BIERNOTH, G. şi WULFF, G., J. Chromatog., **14**, 1963, p. 342.
31. SĂRBU, C., HORN, M. şi MĂRUŢOIU, C., J. Chromatog., **281**, 1983, p. 345.
32. ROREM, E. S., J. Chromatog., **4**, 1960, p. 162.
33. CONNORR, W. M. şi BRAK, W. K., J. Chromatog., **16**, 1964, p. 243.
34. WRIGHT, R. S., J. Chromatog., **59**, 1971, p. 220.
35. BALLSCHMITER, K. şi TÖLG, G., Z. Analyt. Chem., **215**, 1966, p. 305.

Intrat în redacţie: 10.II.1985

brevete

COMPOZIŢIE PENTRU MASTIC TERMOSUDABIL

Brevet R.S.R. nr. 86217

Invenţia se referă la o compoziţie pentru mastic termosudabil, utilizat la sudura electrică prin puncte, pentru etanşare şi protecţie anticorosivă la îmbinările din metale feroase. Compoziţia de mastic, conform invenţiei, este formată din 23—35% ulei vegetal nesicativ, 1,3—4% răşină alchidică tip ROMALCHID A-66, 15—25% oxid de zinc, 24—34% cretă tratată micronizată, 15—25% microazbest, 0,5—1,5% agent tixotropizant şi amine, silicat de aluminiu, tratat plus bioxid de siliciu tratat, 0,3—1,5% agent de îmbunătăţire a conductivităţii electrice, şi anume: oxid de fier, şi 0,5—1,5% oxid de calciu.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— produsul poate fi folosit pe suport nepregătit, respectiv nedegresat;

— permite sudura electrică prin puncte şi nu are influenţă negativă asupra straturilor următoare de acoperire;

— asigură o bună protecţie anticorosivă a îmbinărilor pe care le etanşează;

— prezintă o bună stabilitate dimensională la căldură;

— nu impurifică baia de grund solubil în apă;

— prezintă o bună stabilitate pe timpul depozitării.

Dosar nr. 108804
Data înregistrării: 13.10.1982
Data publicării: 28.02.1985
Int. Cl.[3]: CO9D3/64 / / CO9D5/08
Titular: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorozive, Lacuri şi Vopsele, Bucureşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNOR RĂŞINI DILUABILE CU APĂ

Brevet R.S.R. nr. 86737

Răşinile obţinute conform invenţiei sînt utilizate ca lianţi în industria de lacuri şi vopsele.

Prin procedeul descris, se supune aductării un acid dicarboxilic α, β-etilenic nesaturat, ales dintre acid maleic, anhidridă maleică sau acid fumaric cu ulei vegetal nesaturat, avînd indice de iod peste 50 mg iod/100 g. Uleiul vegetal este ales dintre ulei de tung, ulei de in, ulei de ricin deshidratat, în raport în greutate de 5—35:95—65, la temperaturi de 150—240°C. Urmează semiesterificarea cu un poliol, ales dintre trimetiloletan, trimetilolpropan, glicerină, în prezenţa unui solvent total sau parţial miscibil cu apa, ales dintre diacetanolalcool, alcool *terţ*-butilic şi amestecul acestora, la temperaturi de 100—200°C, apoi modificarea cu răşină fenolică 5—25% gr. la temperatura de 70—160°C, diluarea cu solvenţi total sau parţial miscibil cu apă şi, eventual, neutralizarea.

Aplicarea invenţiei aduce avantajul obţinerii de răşini diluabile cu apa, sau care după neutralizare devin diluabile cu apa şi care pot fi utilizate la obţinerea acoperirilor cu aderenţă sporită la suport şi rezistenţă superioară la coroziune.

Dosar nr. 110406
Data înregistrării: 22.03.1983
Data publicării: 30.04.1985
Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive Lacuri şi Vopsele, Bucureşti
Int. Cl.[3]: CO8G17/01/ / CO8G63/02
Titular: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor", Bucureşti

ALECSANDRU PAVEL

Carburarea componentelor serpentinelor tubulare ale cuptoarelor de piroliză

C.Z.: 66.041:66.046.56

Se studiază fenomenul de carburare și efectele sale principale, în condițiile exploatării tehnologice industriale a componentelor serpentinelor tubulare ale cuptoarelor de piroliză. Se examinează, în detaliu, influența calității suprafeței interioare tehnologice, a oxidării ei și a elementelor de aliere specifice.

The carburation phenomenon and its main effects were studied under genuine large-scale conditions of operation of the components of the tube-like coils in the pyrolysis furnaces. The influence of the quality of the inner technological surface, of the latter's oxidation and of the specific alloying elements was studied.

Изучается явление углеотложения и его главные эффекты в условиях промышленной технологической эксплуатации деталей трубчатых змеевиков пиролизных печей. Особенно экзаминируется влияние качества внутренней технологической поверхности, ее окисления и окисления специфических легирующих элементов.

Potrivit cercetărilor, rezultatelor, informațiilor tehnice și opiniilor redate în lucrările semnate de Ward [17], Muller [11], Hubert ș.a. [8], Ennis ș.a. [3], Fertilio și Princip [5], Gravenhorst și Steinkush [6], Aushbaugh [1], Krikke ș.a. [9], Levtonova ș.a. [10], Yamasaki și Hirata [18], Entus [4], Hojo [7], Neitsch și Rubrecht [12], etc. [2, 13, 15, 16, 19], durata de serviciu a serpentinelor tubulare din cuptoarele instalațiilor petrochimice moderne, de tipul celor (piroliză ș.a.) integrate în complexele industriale de mare productivitate (peste 400 000 t/an) pentru fabricarea olefinelor, care funcționează sub sarcină în medii de hidrocarburi, la temperaturi ale metalului de (600) 800—1 200°C, este *strict limitată* de carburarea suprafeței interioare tehnologice a elementelor tubulare alcătuitoare (ramuri rectilinii de tipul țevilor, coturi de întoarcere, ramificații, reducții ș.a., fig. 1). În prezent, de regulă, aceste din urmă elemente tubulare se execută prin turnare centrifugală sau statică (mai puțin frecvent), folosindu-se oțeluri înaltaliate și alte aliaje termorezistente și refractare sau suprarefractare [13].

Intensitatea proceselor de carburare și, deci, viteza carburării depind de compoziția chimică și structura oțelurilor puse în operă, de starea fizico-geometrică a suprafeței interioare tehnologice *(SIT)* a componentelor serpentinelor tubulare, de natura, caracteristicile și compoziția mediilor tehnologice (de hidrocarburi) prelucrate, de parametrii termici ai procesului tehnologic și de durata de funcționare (serviciu) sub sarcină, fenomenele complicîndu-se — în plus — datorită reacțiilor secundare de oxidare și sulfurare, mai mult sau mai puțin catalizate de elementele metalului de bază.

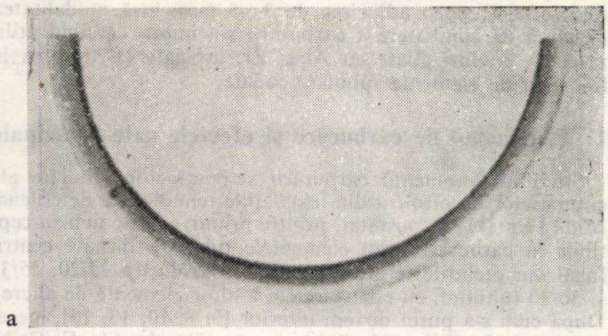
Relativ recent, studiind comportarea în exploatare a elementelor tubulare austenitice turnate, integrate în serpentina de radiație (reacție) a cuptoarelor de piroliză din instalațiile de olefine, Neitsch și Rubrecht [12] au constatat că, datorită utilizării de tubulaturi cu perete gros (în general, de pînă la 9—13 mm), costul investițiilor privind construcția cuptoarelor propriu-zise reprezintă 10—15% din costul total al instalației tehnologice. Aceasta pentru că, deși grosimea de perete — conform calculelor de rezistență consacrate — ar trebui să fie de numai circa 100 mm, pentru o durată de serviciu de proiectare de 100 000 h, în realitate, ea este exagerat de mult majorată (chiar de peste 10 ori) din motive mecanotehnologice de execuție și, de asemenea, pentru asigurarea unui mare coeficient de siguranță față de presiunea de lucru (în vederea compensării efectelor imprevizibile ale altor sarcini și solicitări nenominalizate). O influență mare asupra cedării timpurii a elementelor tubulare în discuție o au tensiunile termice, de pînă la 60 N/mm², și faptul că, atunci cînd temperatura metalului (oțel Cr/Ni de tip 30/30, cu 0,40% C) crește de la 1 020 pînă la 1 032°C, disponibilitatea de rezistență mecanică se înjumătățește. Într-o asemenea conjunctură, nicidecum favorabilă, oțelul poate fi afectat de următoarele transformări: oxidarea C, Cr, Fe și Si; carburarea (pînă la 4%) a metalului la *SIT*; așa-zisa „amestecare" a elementelor. Pentru prevenirea cedării premature a serpentinelor tubulare de piroliză, Neitsch și Rubrecht au elaborat un sistem profilactic de supraveghere tehnică, care include următoarele măsuri tehnice: 1) controlul carburării ca efect al acțiunii temperaturii ridicate, supraîncălzirii locale, funcționării defectuoase a arzătoarelor și conducerii incorecte a procesului tehnologic; 2) controlul proceselor de termodurată (nu în special cele de fluaj) care se produc în metal, respectiv deformarea (deformațiile) elementelor tubulare în urma modificării volumului materialului, datorită fenomenului de carburare, și formarea (apariția) în timp a fisurilor, mai ales în condiții de pornire și oprire, adică în condiții de termoșoc; 3) controlul deformațiilor datorite fluajului, permeabilității magnetice * a materialului de bază *(MB)*, temperaturii peretelui elementelor tubulare ** și parametrilor procesului tehnologic; 4) examinarea nedistructivă ultrasonică.

Implicațiile tehnico-economice ale cedării elementelor tubulare de cuptor, ca efect principal al carburării *MB*, au fost evidențiate și de către Entus [4], care s-a referit la experiența exploatării industriale a unei unități petrochimice

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL. Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

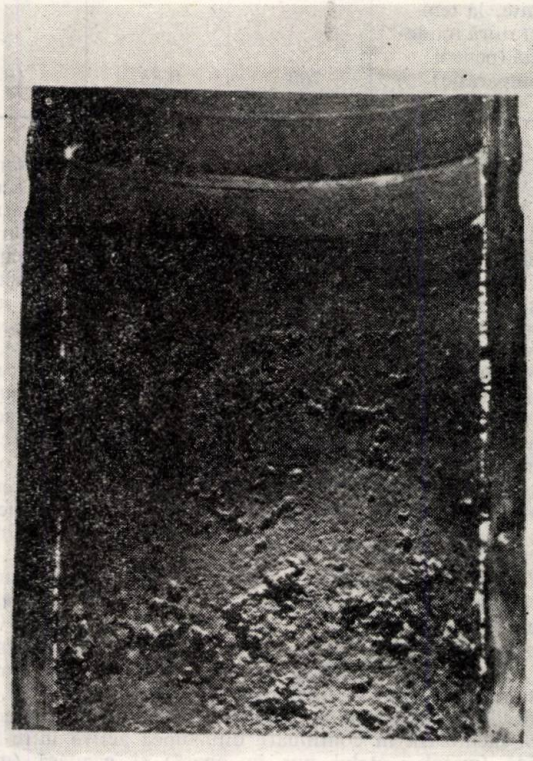
* În condițiile carburării, aliajele paramagnetice se transformă în feromagnetice, această particularitate valorificîndu-se, în prezent (la Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești), la analiza nedistructivă a gradului de carburare prin intermediul permeabilității magnetice.

** Neitsch și Rubrecht au măsurat temperatura la fiecare 6 h, în 600 de puncte, toate plasate pe coturile de întoarcere, acestea fiind cele mai vulnerabile.

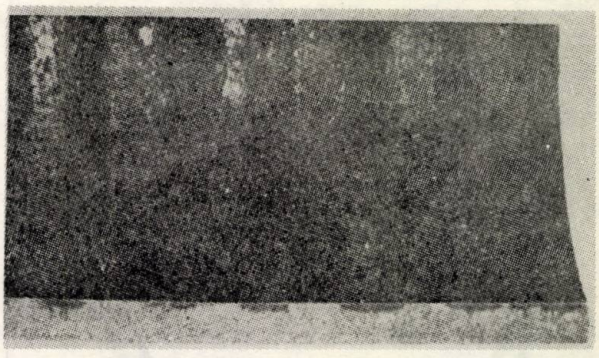


a

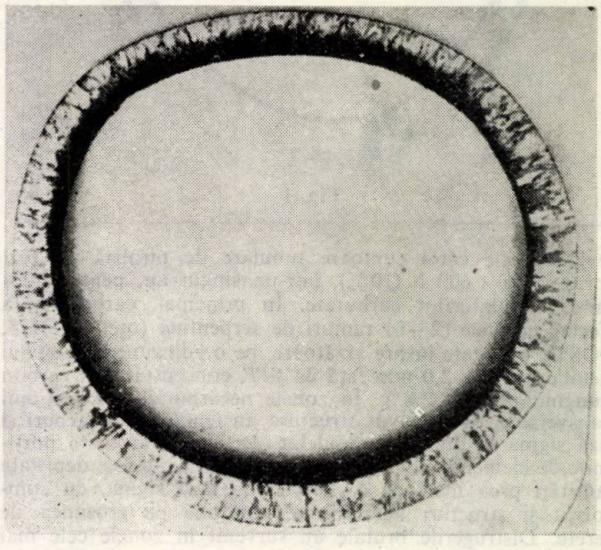
b



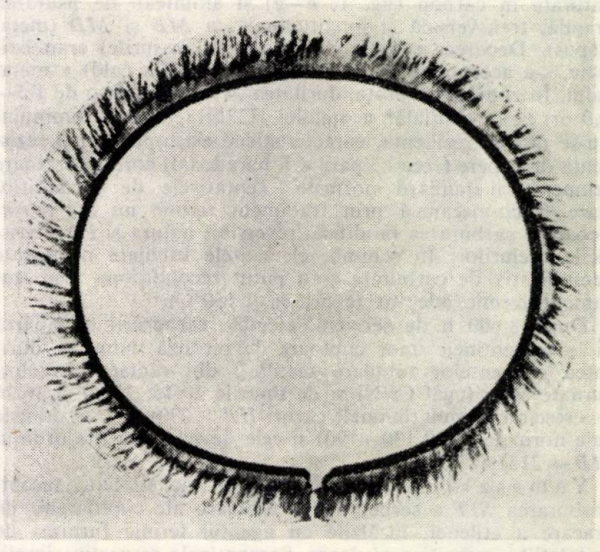
c



d



e



f

Fig. 1. Carburarea elementelor tubulare ale serpentinei unui cuptor tehnologic de piroliză (exemple) [11]: *a* — carburarea puternică şi formarea depozitelor de carbon la *SIT* (element tubular fără cusătură sudată, din oţel aliat de tip 304-ASTM, cu grosimea de perete de circa 6 mm); *b* — carburarea puternică la interiorul — neprelucrat mecanic — al unui element tubular turnat centrifugal (oţelul HK-40, ASTM; grosimea de perete — circa 13 mm); *c* — suprafaţa interioară neprelucrată mecanic, afectată de carburare şi suprafaţa interioară prelucrată mecanic (din zona îmbinării sudate cap la cap), neafectată de carburare, în condiţiile aceleiaşi tubulaturi, cu elemente turnate centrifugal (oţelul HK-40, ASTM; grosimea de perete — circa 13 mm); *d* — influenţa micilor diferenţe de rugozitate asupra carburării *SIT* a unui element tubular turnat centrifugal şi prelucrat mecanic la interior (oţelul HK-40, ASTM; grosimea de perete — circa 9,5 mm); *e* — carburarea unui element tubular rectiliniu, turnat centrifugal, din ramura *orizontală* a unei serpentine de cuptor de piroliză (oţelul HK-40, ASTM, grosimea de perete — circa 9 mm; zona puternic carburată, în stînga, s-a aflat în partea expusă sursei de încălzire; se remarcă deformarea, respectiv distorsionarea secţiunii transversale); *f*, *g* — carburarea unor elemente tubulare rectilinii turnate centrifugal, din ramurile *verticale* ale unor serpentine de cuptor de piroliză (oţelul HK-40, ASTM; grosimea de perete — circa 10 mm; se remarcă distorsionarea secţiunii transversale şi fracturarea în centrul zonei carburate).

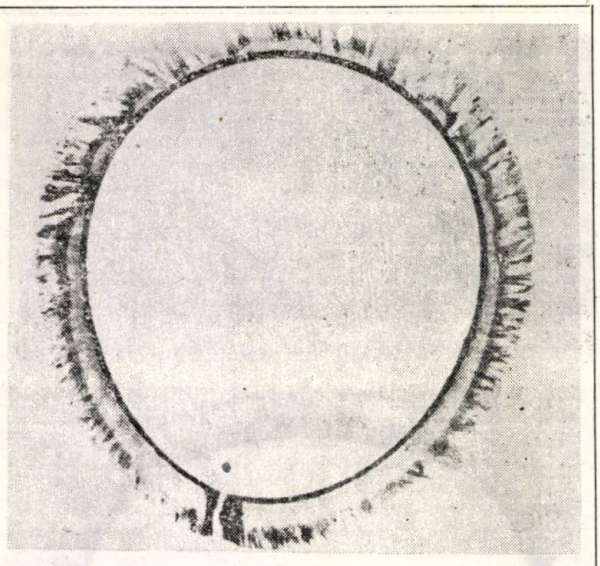


Fig. 1

sovietice, ale cărei cuptoare tubulare de piroliză au fost oprite circa 1 600 h (20%), într-un singur an, pentru înlocuirea tubulaturilor carburate. În principal, carburarea a afectat ultimele 12—14 ramuri de serpentină (oțel H23N18, GOST), orientate înspre arzătoare, pe o adîncime a peretelui metalic de 1,5—2,0 mm față de *SIT*, concentrația în carbon ajungînd pînă la 2,8%. În zonele necarburate ale secțiunii transversale, *MB* a avut structură austenitică, cu carburi și fază sigma la limitele granulelor. De altfel, în toate porțiunile de elemente tubulare cu cedări fragile, au fost depistate cantități prea mari de carburi și de fază sigma, cu compoziții și structuri neuniforme, variabile pe grosimea de perete. Distrugerile brutale au survenit în zonele cele mai saturate în carbon (fig. 1, *e—g*) și aminteau de fisurarea fragilă, transversală și longitudinală, a *MB* și *MD* (metal depus). Deoarece suprafețele de rupere (casurile) erau oxidate, s-a acceptat ipoteza *fisurării termice* (la cald) a metalului. În zonele carburate, duritatea *MB* a depășit-o de 1,5—2,0 ori pe cea inițială* a oțelului H23N18, în plus diminuîndu-se drastic reziliența, caracteristicile elastoplastice și rezistența de rupere (ceea ce pare a fi paradoxal) corespunzătoare temperaturii standard normale. Tentativele de recondiționare fizico-mecanică prin tratament termic nu au reușit, deoarece carburarea modifică ireversibil natura și caracteristicile oțelurilor. În schimb, elementele tubulare neafectate semnificativ de carburare s-au putut recondiționa prin tratament termic adecvat (călire la 1 150°C).

După 8 600 h de serviciu, efectele carburării au apărut și la serpentinele unor cuptoare de piroliză indigene, duritatea elementelor tubulare rectilinii din radiație — oțeluri turnate centrifugal Cr/Ni/Si de tipurile 20/15, 25/20 și 36/26 — crescînd cu mult (în unele cazuri $HB > 270$) față de valorile sale normale (*HB* 130—190) și cele de referință (de ordinul $HB \rightarrow 215$) [13].

Yamasaki și Hirata [18] au studiat, recent, carburarea *SIT* a serpentinelor tubulare ale cuptoarelor de cracare a etilenei, încălzite cu agentul termic furnizat de instalațiile energetice nucleare. Serpentinele respective implicau elemente tubulare turnate centrifugal, fiind executate din oțel Cr/Ni de tip 25/20 cu circa 0,40% C. Pentru o grosime de perete de 10 mm, adîncimea zonei carburate a atins 5—7 mm față de *SIT*, conținutul de carbon la nivelul acesteia din urmă fiind de 7—8%. Defectele de turnare, care răzbeau pînă la *SIT*, s-au constituit în cele mai semnificative focare de amorsare a carburării. În condițiile saturării în carbon, principala fază formată a fost carbura de crom Cr_7C_3. Dilativitatea liniară a materialului zonei carburate fiind *mai mică* decît cea a materialului de referință (inițial), în componentele serpentinei au apărut tensiuni mecanice interne, care, în timpul exploatării, au generat distrugerea elementelor tubulare rectilinii. Practic, carburarea și pericolele acesteia s-au putut diminua prin prelucrarea mecanică (strunjirea fină) a *SIT*, pe o adîncime de 3—5 mm, însă modalitatea eficientă de combatere a carburării s-a impus ca fiind utilizarea de oțeluri aliate cu Al și Zr, asociate cu trecerea la folosirea de elemente tubulare sudate.

* S-a constatat, experimental, că duritatea crește liniar cu creșterea concentrației în carbon [12].

1. Fenomenul de carburare și efectele sale principale

Studiind fenomenul carburării serpentinelor tubulare ale cuptoarelor de piroliză din instalațiile tehnologice de etilenă, Muller [11] a constatat, printre primii, că cele mai susceptibile la carburare erau elementele tubulare turnate centrifugal din oțelurile termorezistente Cr/Ni de tip 25/20, 25/35 și 30/30 (ultimul, cu adăugarea și a altor elemente de aliere). După cum s-a putut dovedi ulterior [6, 8, 10, 13, 15], mecanismul carburării oțelurilor termostabile de tip Fe/Cr/Ni este extrem de complicat, deoarece, la temperaturi ridicate (tabelul 1), componenții mediilor tehnologice gazoase de hidrocarburi crachează intensiv și reacționează activ unul cu altul și cu elementele de aliere ale *MB*, din care motiv procesele de difuziune a carbonului (în virtutea legii lui Fick) și de pasivare a metalului comportă modificări considerabile. Ca atare, carburarea *SIT* a elementelor tubulare se corelează cu așa-zisa uzare a *MB*, cu afectarea structurală a grosimii de perete inițiale și cu diminuarea, în timp, a grosimii propriu-zise de rezistență a peretelui metalic.

Tabelul 1

REGIMUL TEHNOLOGIC AL CUPTOARELOR DE PIROLIZĂ, PENTRU NAFTA, CU DURATĂ DE CONTACT MINIMĂ [15]

Regimul tehnologic	Temperatura de ieșire a gazelor de piroliză, °C	Raportul $\left(\frac{\text{propilenă}}{\text{etilenă}}\right)$	Randamentul în etilenă, %
Ușor	810—815	0,73—0,69	22—23
Mediu	820—825	0,66—0,63	24—25
Greu	830—840	0,60—0,56	26—27
Foarte greu	860—885	0,50—0,30	28—30
Corespunzător pirolizei obișnuite, la temperatură moderată (pentru comparație)	760	0,85	19

Cercetîndu-se sub microscop o serie de secțiuni transversale practicate prin elementele tubulare carburate, în general, în *MB* s-a putut identifica prezența următoarelor straturi inelare concentrice cu grosime neuniformă (fig. 2): un strat *interior (4)* de țunder spongios, constituit — în principal — din *oxizi* de Cr și Fe, cu intercalații de particule metalice, în special de Ni; un strat *intermediar (3)*, *decarburat*, subțire (aproape pelicular), cu arsură pe contururile granulelor; un alt strat *intermediar (2)*, suficient de gros (1—7 mm), *carburat* puternic (cu pînă la 3—8%C) și foarte bogat în carburi la limita granulelor; în sfîrșit, un strat *exterior (1)*, *neafectat* de carburare. În continuare, mecanismul formării acestor straturi și, deci, al carburării serpentinelor tubulare de cuptor petrochimic, cu componente turnate centrigufal din oțeluri termostabile, se redă în conformitate cu rezultatele experimentale și fundamentările teoretice expuse pe larg în lucrările comunicate sau publicate de Muller și, respectiv, de Gravenhorst și Steinkusch.

Potențialul de oxigen al fazei gazoase din mediul tehnologic de hidrocarburi este insuficient pentru a oxida integral *SIT* a elementului tubular, ca atare oxidîndu-se numai Cr și, într-o oarecare măsură, Fe. Prin urmare, la *SIT* se formează un *strat poros**, friabil, de țunder cu depozite de particule metalice (Ni), arareori fără discontinuități. Acest strat, fiind lipsit de proprietatea de pasivare, respectiv de protecție a *MB*, facilitează în continuare difuziunea activă între fazele solidă (metal → oțelul pus în operă) și gazoasă (mediul tehnologic de hidrocarburi), atomii metalului migrînd înspre

* În unele lucrări [6], acesta se numește *strat de coroziune*, țunderul corespunzător numindu-se *produs de coroziune*.

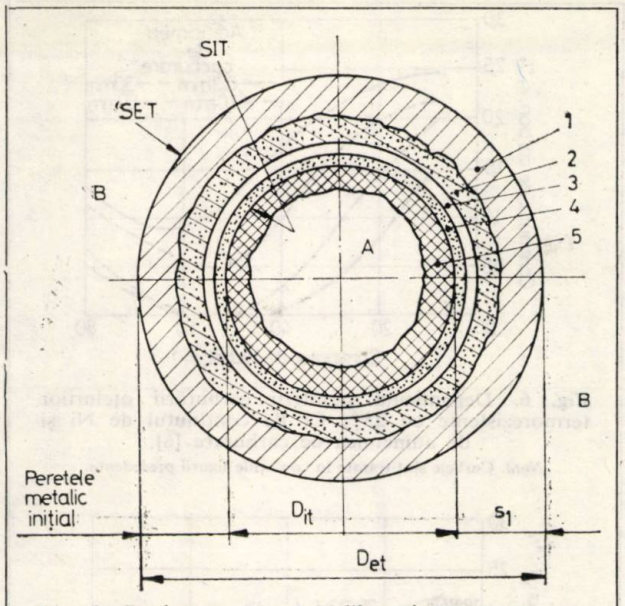


Fig. 2. Secțiunea transversală printr-un element tubular carburat:

1 — stratul *MB* (exterior) necarburat; *2* — stratul *MB* carburat; *3* — stratul *MB* decarburat; *4* — stratul *MB* oxidat (ars); *5* — stratul (depozitul) interior de cocs, cu grosimi de pînă la 6—10 mm; *A* — spațiul tehnologic interior, afectat vehiculării (și reacției) mediului tehnologic — gazos — de hidrocarburi; *B* — spațiul tehnologic exterior (al focarului), afectat acțiunii sursei de încălzire; *SIT* — suprafața interioară tehnologică (cu diametrul inițial D_{it}) a peretelui (cu grosimea inițială s_1) metalic; *SET* — suprafața exterioară tehnologică (cu diametrul inițial D_{et}) a peretelui metalic.

Observație. De regulă, grosimile straturilor concentrice 1—5 sînt uniforme și, deci, simetrice (fig. 1, *e* — *g*).

SIT, iar carbonul fazei gazoase penetrînd în *MB*, mai ales pe traiectoriile contururilor granulelor, cu atît mai profund cu cît oțelul este mai afînat. În asemenea condiții, survine formarea carburilor de Cr cu diferite compoziții, materializîndu-se, astfel, o adevărată „extragere" de Cr din *MB*. Cum, în zonele afectate, conținutul de oxigen crește, carburile abia formate se oxidează selectiv și, mai departe, se descompun, formîndu-se *stratul decarburat* cvasipelicular. La rîndul său, acest ultim strat perpetuează facilitarea difuziunii C în *MB*, unde, evident, cantitățile disponibile de Cr și Fe sînt suficiente, formîndu-se iarăși carburi și reapărînd *stratul carburat*, de altfel din ce în ce mai gros.

Așadar, într-o succesiune determinată, sînt prezente procese distructive de termooxidare-carburare/decarburare (ca efect al oxidării carburilor)-carburare, corespunzătoare celor trei straturi (*4*, *3*, *2* — fig. 2) de *MB* afectate. Mai demult, Schley [14] atrăgea atenția că zona de oxidare se extinde odată cu zona carburată. În condițiile serpentinelor din cuptoarele tubulare de etilenă, stratul intermediar decarburat fie lipsește, fie se plasează pelicular chiar sub stratul de cocs (*5*, fig. 2).

În timp, datorită obosirii materialului, stratul de țunder (*4*, fig. 2) se prăfoșează și, deci, oxizii formați se detașează (metal-dusting), fiind antrenați de mediul tehnologic, evident, înainte de cocsarea *SIT* sau la/ori după decocsarea termochimică. Ca o consecință inevitabilă a carburării, apar pierderi locale (sub formă de caverne, șănțulețe etc.) sau mai extinse superficial în grosimea de perete*, se înregistrează modificări locale de compoziție chimică (conținutul de Cr scade și crește cel de C), apar dislocări și modificări structurale, apar fisuri (în special longitudinale), cîmpul de temperatură devine neuniform în *MB*, apar importante modificări contradictorii volumice și masice**, generatoare de tensiuni mecanice interne suplimentare etc. Literatura citată consemnează, de altfel, faptul că principalele cauze ale avarierii prin fisurare → fracturare a serpentinelor de cuptor petrochimic carburate le constituie „fragilizarea" zonelor saturate în C și apariția tensiunilor mecanice de interstructură.

Curbele de carburare tipice sînt asemănătoare cu cele exemplificate în figura 3, remarcîndu-se existența unui *maxim* al conținutului de C și deplasarea acestuia pe verticală cu modificarea temperaturii *MB*.

Curbele în formă de *S* (fig. 4,*a*) dovedesc că, pentru oțelurile aliate Cr/Ni de diferite spețe, carburarea devine în mod normal semnificativă abia după ce temperatura *MB* depășește 1 000°C, intensitatea sa crescînd sensibil și diferențiat — în funcție de conținutul de Ni — numai la temperaturi ale *MB* de peste 1 050°C. În această din urmă alternativă, unor modificări mici ale temperaturii *MB* le corespunde un comportament la carburare extrem de divergent al oțelurilor în discuție. Așadar, cel puțin teoretic, într-o atmosferă pură CO/CO_2, oțelurile Cr/Ni, avute în vedere, nu ar trebui să prezinte riscurile carburării puternice la temperaturi ale *MB* sub 1 000°C. Cum această concluzie contravine rezultatelor practicii și experienței acumulate în domeniul respectiv, se poate presupune că, sub 1 000°C, carburarea oțelurilor Cr/Ni este accidentală și se datorește fie nerespectării condițiilor privind mediul activ, fie modificării defavorabile a regimului termic.

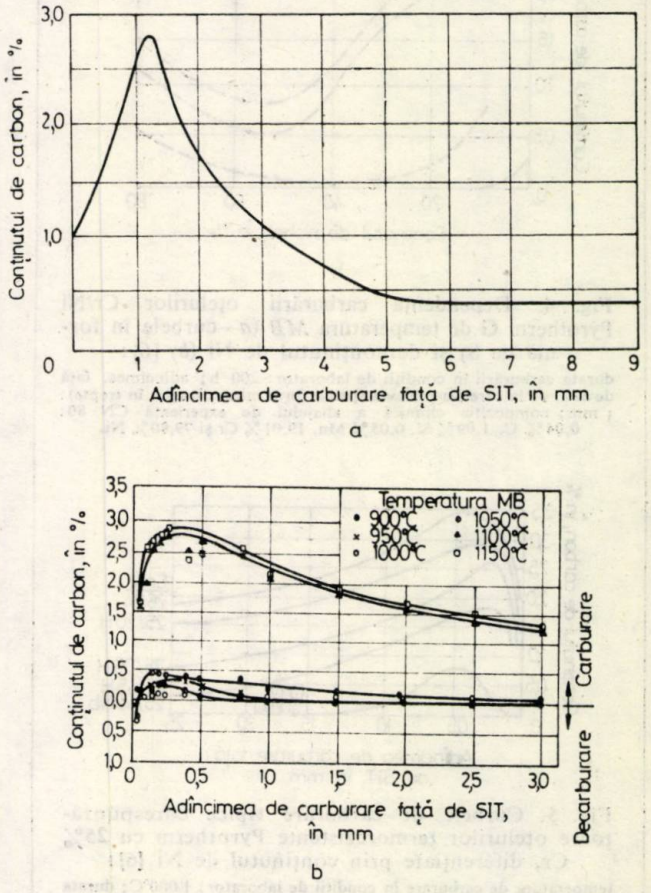


Fig. 3. Exemplificarea unor curbe de carburare, tipice:

a — carburarea unui element tubular rectiliniu al serpentinei cuptorului de etilenă după 3 600 h de serviciu (oțel Pyrotherm G 25/35H) [19]; *b* — carburarea în condiții de laborator a unei probe de oțel Pyrotherm G 25/20H după 200 h [6].

2. Influența elementelor de aliere

Pentru un conținut de 50% Ni, carburarea oțelurilor termorezistente Cr/Ni prezintă un *minim* și, chiar așa, intensitatea sa devine notabilă abia la temperaturi de 1 050°C și mai ridicate (fig. 4,*b*). De altfel, efectele favorabile multiple ale alierii cu nichel sînt ilustrate sugestiv în figurile 5—8, respectiv 9, remarcîndu-se coborîrea maximului curbei de carburare și a adîncimii efective de carburare, atunci cînd conținutul de Ni crește. De remarcat faptul că, pentru o

* Deosebit de accentuate în condițiile elementelor tubulare turnate centrifugal cu *SIT* neprelucrată mecanic.

** Difuziunea carbonului și oxidarea internă au ca efect creșterea masei și volumului *MB*, iar formarea țunderului și efectul de metal-dusting se soldează cu diminuarea masei și volumului *MB*. Ca urmare, în *MB* apar tensiuni mecanice interne foarte importante.

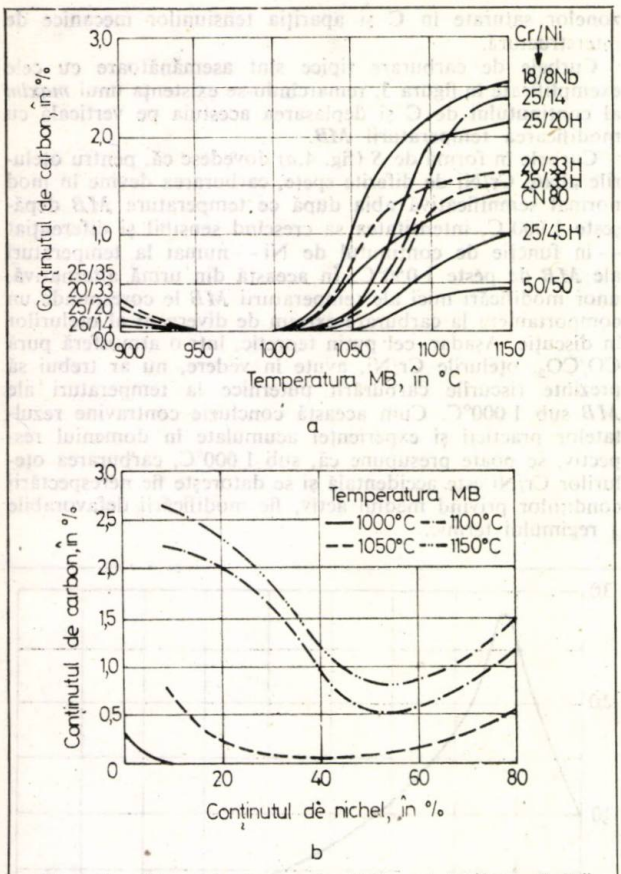


Fig. 4. Dependența carburării oțelurilor Cr/Ni Pyrotherm G de temperatura *MB* (*a*—curbele în formă de S) și de conținutul de Ni (*b*) [6]:

durata carburării în condiții de laborator: 200 h; adîncimea, față de *SIT*, de la care s-a prelevat șpanul (prin microstrunjire în trepte): 1 mm; compoziția chimică a aliajului de experiență CN 80: 0,04% C, 1,09% Si, 0,05% Mn, 19,01% Cr și 79,80% Ni.

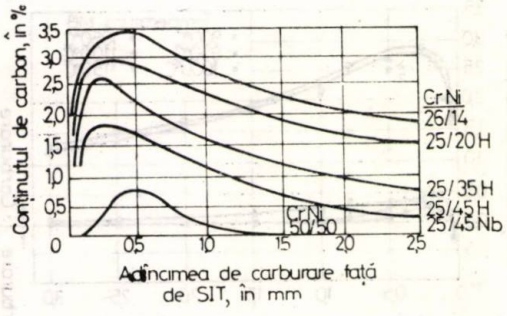


Fig. 5. Curbele de carburare tipice corespunzătoare oțelurilor termorezistente Pyrotherm cu 25% Cr, diferențiate prin conținutul de Ni [6]:

temperatura de carburare în condiții de laborator: 1 000°C; durata carburării: 200 h.

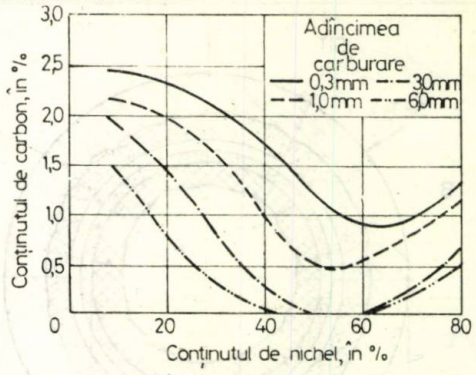


Fig. 6. Dependența ponderii carburării oțelurilor termorezistente cu 25% Cr de conținutul de Ni și de adîncimea de carburare [6].

Notă. Curbele sînt trasate în condițiile figurii precedente.

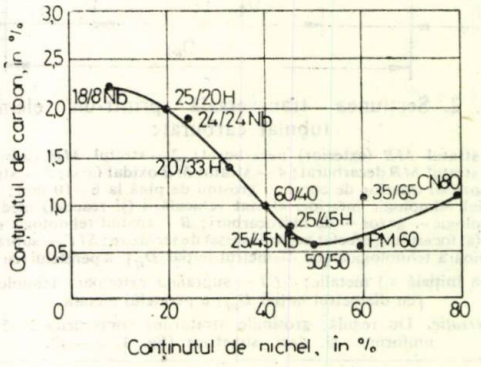


Fig. 7. Dependența ponderii carburării oțelurilor Cr/Ni Pyrotherm G de conținutul de nichel [6]:

temperatura de carburare în condiții de laborator: 1 000°C; durata carburării: 200 h; adîncimea, față de *SIT*, de la care s-a prelevat șpanul (prin microstrunjire în trepte): 1 mm; compoziția chimică a aliajului de experiență PM 60: 0,37% C, 3,39% Si, 0,73% Mn, 19,89% Cr și 61,40% Ni.

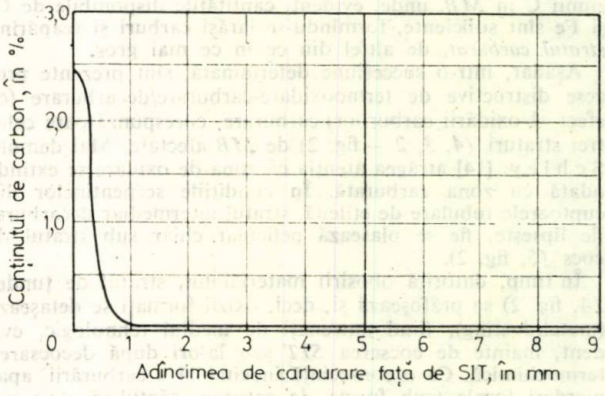


Fig. 8. Curba tipică de carburare pentru un element tubular rectiliniu al serpentinei unui cuptor de etilenă după 3 600 h de serviciu (oțel Pyrotherm G 50/50 Nb) [19].

Observație. După circa 12 000 h de funcționare sub sarcină, curba redată încă nu prezenta modificări.

aceeași durată de serviciu (3 600 h) și condiții identice de exploatare (serpentină tubulară de etilenă), carburarea a fost efectivă pe o adîncime de circa 5 mm pentru oțelul Cr/Ni 25/35 (fig. 3, *a*) și de numai circa 0,6 mm pentru oțelul Cr/Ni 50/50Nb (fig. 8). Comportamentul deosebit de riscant și, deci, periculos al serpentinelor tubulare de etilenă cu componente executate din oțeluri Cr/Ni Pyrotherm G 25/35H, după o durată de serviciu de 15 000 h (mai puțin de 2 ani) (fig. 9), se poate explica numai prin depășirea exagerată a temperaturii normale de proces, respectiv a temperaturii *MB*.

Cercetările de laborator efectuate în S.U.A., R. F. Germania și U.R.S.S., care au avut în vedere elucidarea influenței conținutului de Si în oțelurile termorezistente asupra parametrilor procesului de carburare a acestora, au evidențiat o comportare foarte favorabilă atunci cînd Si $\geqslant$ 2,00%, respectiv Si = 2,00—2,50% (fig. 10, 12). În alte analize de laborator s-a constatat că stratul decarburat sărăcește puternic în mangan (cu circa 80%) și în crom (cu circa 40%), așa cum se exemplifică în figura 11.

În U.R.S.S., Levtonova ș.a. au studiat carburarea oțelurilor termorezistente sovietice, menționate în tabelul 2,

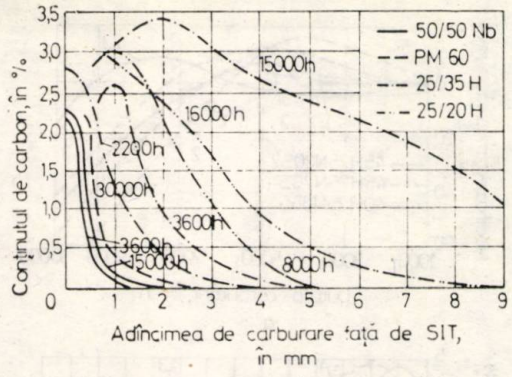


Fig. 9. Carburarea serpentinelor tubulare de etilenă, cu componente tubulare executate din oțeluri Cr/Ni Pyrotherm G, după diferite durate de exploatare în condiții industriale [6].

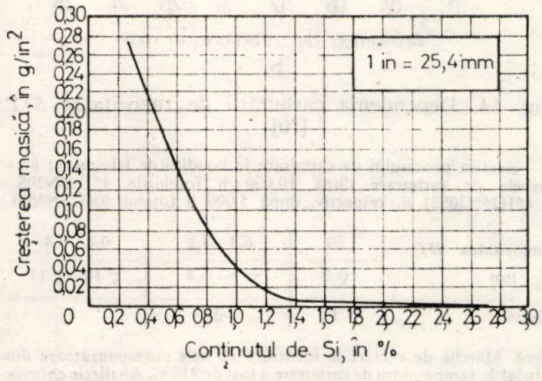


Fig. 10. Influența conținutului de siliciu asupra carburării oțelurilor termostabile nord-americane de tip HC — HX (ASTM) [6]:

temperatura de carburare în condiții de laborator: 930°C; durata carburării: 100 h; mediul gazos carburant: 20% CO, 4% CH_4, 36% N_2, 40% H_2; s-au avut în vedere oțelurile ASTM HC, HD, HE, HF, HH, HK, HL, HN, HT și HW.

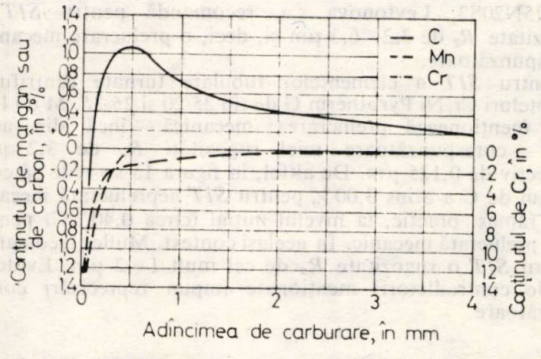


Fig. 11. Modificarea conținutului de Cr și de Mn în stratul decarburat, în condițiile carburării oțelului Pyrotherm G 25/35 H [6]:

temperatura de carburare în condiții de laborator: 1 100°C; durata carburării: 200 h.

în condiții de laborator și au obținut curbele cinetice redate în figura 12, care, în principal, pun în evidență următoarele: 1) comportarea într-un mediu de hidrocarburi, la temperaturi ridicate, a oțelurilor Cr/Ni de tip 25/20 depinde, în mare măsură, de conținutul de Si; astfel, oțelul 45H25N20S, cu 1,4% Si (curba *1*), s-a carburat puternic de-a lungul întregului interval de experimentare, pe cînd aceeași marcă de oțel, însă cu 2,3% Si (curba *2*), nu a fost afectată de carburare, în mod practic, în decurs de 10 000 h și nici nu a prezentat simptome de susceptibilitate la carburare după cele 10 000 h de testare; 2) oțelul 40H23N35S, de tip 25/35, prezintă

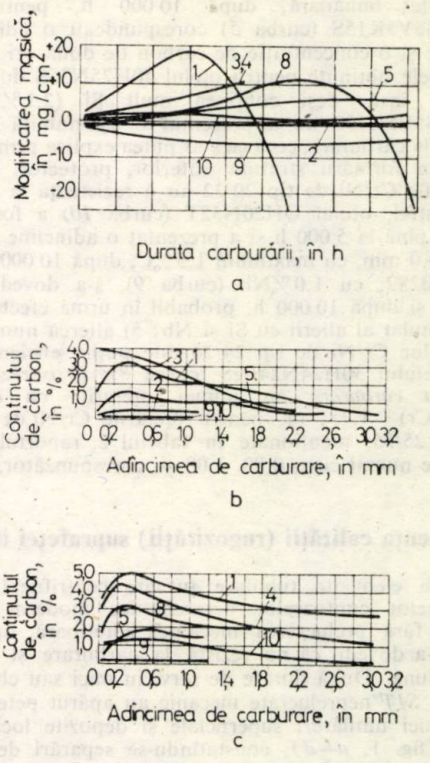


Fig. 12. Cinetica carburării în condiții de laborator a unor oțeluri termostabile sovietice (tabelul 2), la temperatura de 930°C [10]:

a — dependența carburării de timp; *b*, *c* — curbele tipice de carburare pentru duratele de 5 000 h (*b*) și 10 000 h (*c*); numerele menționate pe curbe corespund numerelor de ordine din tabelul 2.

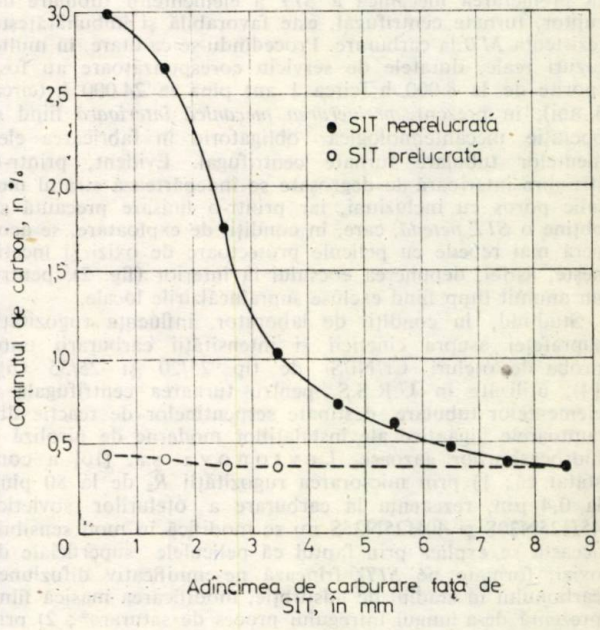


Fig. 13. Carburarea unui element tubular rectiliniu, executat din oțel Cr/Ni Pyrotherm G de tip 25/20 cu 0,40% C și plasat în serpentina tubulară a unui cuptor de etilenă, după doi ani de funcționare la temperatura *MB* de 920—1 025°C (în funcție de grosimea stratului interior de cocs) [19].

adîncimi de carburare ceva mai mici (curbele *3* și *4*), probabil datorită alierii mai puternice cu Ni, care încetinește procesele difuzionale; 3) alierea suplimentară cu W și Co a oțelurilor

de tip 25/35 atenuează şi mai mult intensitatea proceselor difuzionale; bunăoară, după 10 000 h, pentru oţelul 50H25N35V5K15S (curba *5*) corespundeau o adîncime de carburare şi o concentraţie de carbon de două ori mai mici, faţă de cele obţinute pentru oţelul 40H25N35S după numai 5 000 h; însă, deşi conţinea mult Si (2,1%), oţelul 50H25N35V5K15S nu a prezentat o aşa-numită rezistenţă absolută la carburare, ceea ce s-ar putea explica prin influenţa W asupra formării stratului interior, protector, de oxizi; 4) oţelurile Cr/Ni de tip 20/32 au o rezistenţă la carburare bună; astfel, oţelul OH20N32T (curba *10*) a fost perfect rezistent pînă la 5 000 h şi a prezentat o adîncime de carburare de 3,0 mm, cu maximum 1,5%C, după 10 000 h; oţelul H20N32B2S2, cu 1,0%Nb (curba *9*), s-a dovedit perfect rezistent şi după 10 000 h, probabil în urma efectului favorabil cumulat al alierii cu Si şi Nb; 5) alierea numai cu Nb a oţelurilor Cr/Ni de tip 24/24 este puţin eficientă, ca în cazul oţelului 30H24N24B2S (curba *8*); 6) o *rezistenţă ridicată la carburare* au numai oţelurile cu cel puţin (%Ni/%Cr) = 1,75; or, pentru oţelurile Cr/Ni de tip 25/20, 24/24 şi 25/35, menţionate în tabelul 2, raportul respectiv a fost de numai circa 0,80, 1,00 şi, corespunzător, 1,40.

3. Influenţa calităţii (rugozităţii) suprafeţei interioare

Primele elemente tubulare turnate centrifugal, destinate serpentinelor cuptoarelor petrochimice moderne, au fost utilizate fără prelucrarea mecanică ulterioară, specială, a *SIT* şi s-a dovedit că nu rezistă la carburare şi au cedat la coroziune. După durate de serviciu mici sau chiar foarte mici, pe *SIT* neprelucrate mecanic au apărut pete de coroziune, mici umflături superficiale şi depozite localizate de carbon (fig. 1, *a—d*), constatîndu-se separări de grafit şi fracturări, respectiv fisurări fragile. Neafectate au rămas numai zonele sudurilor inelare (fig. 1, *c*), care fuseseră prelucrate mecanic la rădăcină pentru diminuarea rezistenţelor lor hidraulice (locale), şi, de asemenea, alte zone interioare prelucrate mecanic din motive ocazionale (fig. 1, *d*).

Pe baza acestor constatări practice, s-a emis părerea — de altfel, întrutotul confirmată în ultimii ani (fig. 13) — că prelucrarea mecanică a *SIT* a elementelor tubulare de cuptor, turnate centrifugal, este favorabilă şi îmbunătăţeşte rezistenţa *MB* la carburare. Procedîndu-se ca atare, în multe cazuri reale, duratele de serviciu corespunzătoare au fost sporite de la 8 000 h (circa 1 an) pînă la 24 000 h (circa 3 ani), în prezent, *prelucrarea mecanică interioară* fiind o operaţie mecantehnologică obligatorie în fabricarea elementelor tubulare turnate centrifugal. Evident, printr-o strunjire interioară de degroşare se îndepărtează stratul metalic poros cu incluziuni, iar printr-o finisare precaută se obţine o *SIT netedă*, care, în condiţii de exploatare, se acoperă mai repede cu pelicule protectoare de oxizi şi încetineşte, astfel, depunerea cocsului la interior (fig. 2), pentru un anumit timp fiind excluse supraîncălzirile locale.

Studiind, în condiţii de laborator, influenţa rugozităţii suprafeţei asupra cineticii şi intensităţii carburării unor probe de oţeluri Cr/Ni/Si de tip 25/20 şi 25/35 (fig. 14), utilizate în U.R.S.S. pentru turnarea centrifugală a elementelor tubulare, destinate serpentinelor de reacţie din cuptoarele gigantice ale instalaţiilor moderne de piroliză a hidrocarburilor gazoase, Levtonova ş.a. [10] a constatat că: 1) prin micşorarea rugozităţii R_z de la 80 pînă la 0,4 μm, rezistenţa la carburare a oţelurilor sovietice 45H25N20S şi 40H25N35S nu se modifică în mod sensibil; aceasta se explică prin faptul că peliculele superficiale de oxizi, formate pe *SIT*, frînează nesemnificativ difuziunea carbonului în stadiul de adsorbţie, modificarea masică fiind prezentă de-a lungul întregului proces de saturare*; 2) prin micşorarea rugozităţii R_z de la 80 pînă la 6,3 μm, durata perfectei rezistenţe la carburare a oţelului 45H25N20S2 (cu 2,65% Si) a crescut de la 4 000 la 6 000 h, după 10 000 h reducîndu-se de două ori adîncimea de carburare şi diminuîndu-se conţinutul de carbon de la 4,0 — 5,0% pînă la 3,5%; micşorarea în continuare a rugozităţii R_z pînă la 0,8 μm s-a dovedit superfluă; de această dată, efectul favorabil se datoreşte formării pe *SIT* a oxidului de Si, care frînează procesul saturării în C în stadiul de adsorbţie (masa probelor rămînînd constantă). În concluzie, referindu-se numai la elementele tubulare turnate centrifugal din oţelul 45H25N20S2, Levtonova ş.a. recomandă pentru *SIT* o rugozitate R_z de 3,2—6,3 μm şi, deci, o prelucrare mecanică corespunzătoare.

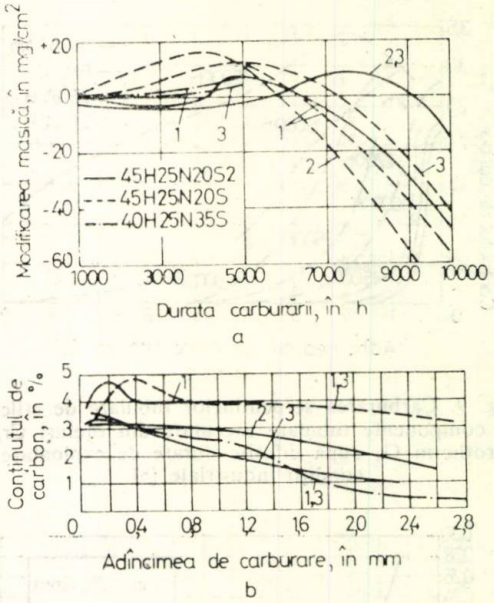


Fig. 14. Dependenţa carburării de rugozitatea *SIT* [10]:

a — cinetica procesului de carburare în condiţii de laborator; *b* — curbele de carburare după 10 000 h (oţelurile 45H25N20S şi 45H25N20S2) şi, respectiv, după 5 000 h (oţelul 40H25N35S).

Rugozitatea *SIT*, R_z, μm	80 ▽3	6,3—3,2 ▽7—▽8	0,8—0,4 ▽10—▽11
Curba	1	2	3

Notă. Mărcile de oţeluri se identifică cu cele corespunzătoare din tabelul 2. Temperatura de carburare a fost de 930°C. Analizele chimice s-au efectuat pe microşpan, prelevat în trepte, din 0,05 în 0,05 mm.

Pentru *SIT* a elementelor tubulare turnate centrifugal din oţeluri Cr/Ni Pyrotherm G de tip 25/20 şi 25/35, Muller [11] menţionează prelucrarea mecanică — încă din anul 1957 — corespunzătoare unei rugozităţi R_a de 3,2 μm, respectiv de 0,125 μm. De altfel, în figura 13 se vede că conţinutul de C a atins 3,00% pentru *SIT* neprelucrată mecanic şi a rămas, practic, la nivelul iniţial (circa 0,40%C) pentru *SIT* prelucrată mecanic. În acelaşi context, Muller recomandă pentru *SIT* o rugozitate R_a de cel mult 1—2 μm. Evident, datele contradictorii menţionate impun reprecizări corespunzătoare.

4. Influenţa oxidării suprafeţei interioare

Aşa cum s-a dovedit anterior, pentru preîntîmpinarea carburării oţelurilor termorezistente, o însemnătate deosebită revine peliculelor protectoare de oxizi (în special cei greu fuzibili) care se formează pe *SIT* a elementelor tubulare, ca efect direct al reacţiilor chimice iniţiale la limita de separare dintre metalul de bază şi mediul tehnologic gazos.

Întrucît au temperaturi de fuziune şi de ardere relativ coborîte, în plus caracterizîndu-se prin susceptibilitate la autodifuziune şi la difuziunea altor elemente chimice, oxizii de fier nu pot asigura pelicule cu funcţie de protecţie. În schimb, oxizii de Cr şi de Si, care au temperaturi de topire şi, respectiv, de ardere foarte ridicate, asociate cu o nesemnificativă susceptibilitate la difuziune, asigură pelicule superficiale cu excelente calităţi de protecţie. Cînd, însă, survine supraîncălzirea *MB* sau conţinutul în *MB* al elementelor de aliere (Cr şi Si) nu este cel corespunzător de ridicat, atunci,

* În stadiul prevalării procesului de saturare în C, masa probelor a crescut, iar în stadiul următor, al prevalării procesului de oxidare în stratul carburat, masa probelor s-a micşorat (fig. 14, *a*). Aşadar, nu se poate vorbi despre un domeniu de rezistenţă perfectă la carburare.

Tabelul 2

OȚELURI TERMOREZISTENTE ȘI REFRACTARE FOLOSITE ÎN CONSTRUCȚIA SERPENTINELOR CUPTOARELOR TUBULARE PETROCHIMICE (DE PIROLIZĂ) SOVIETICE [10]

Nr. crt.	Tipul oțelului	Marca oțelului (conform GOST, U.R.S.S.)	Compoziția chimică, %					Viteza de oxidare în mediu de aer, în mm/an, la temperatura metalului de		%Ni / %Cr
			C	Cr	Ni	Si	alte elemente	950°C	1 060°C	
1	Cr/Ni/Si 25/20	45H25N20S	0,43	25,5	19,6	1,4	—	0,020	0,036	0,77
2	Cr/Ni/Si 25/20/2	45H25N20S	0,41	24,9	19,7	2,3	—	0,010	0,051	0,79
3	Cr/Ni/Si 25/35	40H25N35S	0,44	26,3	35,8	1,3	—	0,024	0,042	1,36
4	Cr/Ni/Si 25/35	40H25N35S*	0,42	25,0	36,1	1,6	—	0,025	0,042	1,44
5	Cr/Ni/W/Co/Si 25/35/5/15	50H25N35V5K15S	0,48	24,6	35,9	2,1	W 4,5; Co 16,3	0,023	0,068	1,46
6	Cr/Ni/Si 20/35	25H20N35S	0,27	20,2	33,8	0,9	—	—	—	1,67
7	Cr/Ni/Nb 25/35	40H25N35B	0,47	23,4	33,5	1,1	Nb 1,70	0,013	—	1,43
8	Cr/Ni/Nb/Si 24/24/2	30H24N24B2S	0,33	24,4	24,1	0,9	Nb 1,72	0,026	0,052	0,99
9	Cr/Ni/Nb/Si 20/32/2/2	H20N32B2S2	0,09	20,6	31,5	2,2	Nb 1,90	—	—	1,53
10	Cr/Ni/Ti 20/32	OH20N32T	0,03	20,2	31,4	0,4	Ti 0,6; Al 0,7	0,011	—	1,55
11	Cr/Ni/Nb 20/32	OH20N32B	0,11	20,9	32,0	0,4	Nb 1,20	0,009	—	1,53

* Similar oțelului Pirotherm G 25/35 H.
Notă Starea de livrare: 1.. 8—elemente tubulare (țevi) turnate centrifugal; 10 și 11 — elemente tubulare (țevi) forjate; 9 — nu se precizează.

evident, se formează oxizi de fier, aceștia determină o difuziune intensă și, prin urmare, *MB* se oxidează puternic. Numai că, de această dată, stratul de țunder este format — la rîndul său — din trei pelicule succesive (oxizi propriu-ziși, oxizi fero-ferici și protoxizi de fier), elementele de aliere sau oxizii acestora aflîndu-se în pelicula de oxizi, sub forma unor incluziuni distincte.

În mod frecvent, peliculele protectoare ale oțelurilor termorezistente pentru tubulaturi de cuptor se constituie sub formă de oxizi dubli — de tip spinelic $FeO \cdot Me_2O_3$ sau $Fe_2O_3 \cdot MeO$. Bunăoară, oțelurile de tip Cr/Ni se acoperă cu o peliculă de $NiO \cdot Fe_2O_3$, iar elementele tubulare turnate centrifugal din oțelul sovietic 25HN20 se acoperă (la *SIT*) cu o peliculă protectoare de oxid Fe_2SiO_4. Caracteristicile de protecție ale peliculelor respective sînt deosebite, mai ales atunci cînd ionii elementului de aliere (din oțel) au rază mică, ceea ce micșorează parametrii rețelei oxidului, iar oxizii cu rețele compacte prezintă rezistență mare la difuziunea elementelor cu ioni (de oxigen și metal) de rază mare, diminuînd, astfel, viteza de oxidare în continuare a oțelului dat.

Majoritatea surselor bibliografice consultate evidențiază rolul deosebit al caracteristicilor de protecție pe care le posedă peliculele de oxizi formate de către Si, experimental determinîndu-se o așa-numită *valoare de prag* corespunzătoare alierii oțelurilor termorezistente cu Si. Astfel, dacă Si $\geqslant 1{,}70\%$, peliculele de protecție sînt stabile și conferă *MB* o rezistență la carburare sporită în mod considerabil. Exemplificativ se menționează că, pentru oțelul termorezistent sovietic 45H25N20S2 (tabelul 2), *alierea optimă* cu Si corespunde unei ponderi de 2,40—2,65%.

Studiind refractaritatea oțelurilor din tabelul 2 în condiții de laborator, într-o atmosferă de aer cu exces natural și pe o durată de 10 000 h, la temperatura de 950°C, respectiv 7 000 h, la temperatura de 1 060°C, Levtonova ș.a. [10] au pus în evidență următoarele: 1) procesul oxidării tuturor oțelurilor testate evoluează conform unor dependențe parabolice (fig. 15), care, în coordonate LOG—LOG, apar ca fiind liniare; 2) pentru oțelurile Cr/Ni de tip 25/20 și 25/35, viteza de oxidare crește atunci cînd, la temperatura de 950°C, durata de serviciu depășește 7 000 h (fig. 15, *a*); 3) în condițiile temperaturii *MB* de 950°C, refractaritatea oțelurilor Cr/Ni de tip 25/20 nu depinde, în mod practic, de conținutul de Si; 4) adîncimea de oxidare maximă (0,35 mm în condițiile temperaturii de 1 060°C) și viteza de oxidare maximă (0,068 mm/an în condițiile aceleiași temperaturi de 1 060°C) corespund oțelului 50H25N35V5K15S (tabelul 2); 5) toate oțelurile studiate (tabelul 2) sînt de tip *termorezistente* și au caracteristici refractare relativ apropiate (dispersia datelor privind creșterea masică a fost de 1,0—1,5 mg/cm² la 950°C și de 8,0 mg/cm² la 1 060°C, fig. 15).

Pentru menținerea peliculelor protectoare pe *SIT* a componentelor serpentinelor tubulare se impun *cel puțin* următoarele măsuri tehnice: a) controlul minuțios și permanent al regimului termic al cuptorului petrochimic de piroliză; b) măsurarea temperaturii *MB* în cîteva puncte de-a lungul

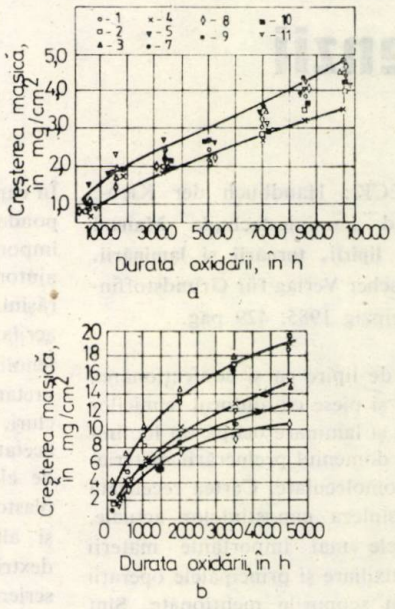


Fig. 15. Cinetica oxidării oțelurilor termorezistente în aer [10]:
a — la temperatura *MB* de 950°C; *b* — la temperatura *MB* de 1 060°C; numerele punctelor experimentale se identifică cu cele de ordine din tabelul 2.

ramurilor de serpentină; c) controlul arderii combustibilului în focare și supravegherea direcției de radiație a arzătoarelor (pentru preîntîmpinarea unor supraîncălziri locale); d) evitarea depunerilor mari de cocs în interiorul serpentinelor tubulare (ceea ce alterează transferul termic și poate genera supraîncălziri locale ale peretelui metalic); e) eliminarea completă a cocsului, în condițiile decocsării prin metoda termochimică (deoarece pelicula protectoare de oxizi se regenerează numai pe *SIT* curate); f) suflarea cu un amestec de abur și aer, în decurs de cîteva ore, a serpentinelor, atît după decocsarea termochimică (arderea cocsului), cît și după înlocuirea unor elemente tubulare uzate sau avariate.

În plus, pentru a se *extinde* durata de serviciu a componentelor serpentinelor tubulare, se vor mai avea în vedere următoarele: g) diluarea mediului tehnologic de hidrocarburi se va face numai cu abur pur, într-o pondere suficient de ridicată (prezența în mediul de lucru a particulelor de săruri, oricît de mici, cauzează distrugerea peliculelor protectoare existente pe *SIT* a elementelor tubulare); h) prezența sulfului în mediul gazos de hidrocarburi facilitează diminuarea intensității procesului de cocsare a serpentinelor tubu-

lare; i) în condiţiile decocsării termochimice, nu trebuie admise creşterea exagerată a vitezei de ardere (cu un amestec de aer şi abur) şi ridicarea temperaturii peretelui metalic, în anumite zone, peste limite prestabilite; j) cea mai bună regenerare a peliculelor protectoare de la *SIT* se identifică cu oxidarea corespunzătoare la temperatură ridicată.

Bibliografie

1. AUSHBAUGH, W. G. Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 8, 1976, p. 162.
2. CESKIS, H. I. ş.a. Him. maşinostroenie, nr. 5, 1961, p. 34 şi Ekspluat. moderniz. i remont oborud. v nefteper. i neftehim. prom., nr. 6, 1971. p. 16.
3. ENNIS, B. P. ş.a. High Temp. Chem. React. Eng. Symp., Harrogate, 1975, London 1975, 12/1—10.
4. ENTUS, N. R. „Trubciatîe peci", Himia, Moskva, 1971.
5. FERTILIO, A. şi PRINCIP, B. Hydrocarbon Processing, **54**, nr. 9, 1975, p. 174.
6. GRAVENHORST, U. şi STEINKUSCH, W. „Aufkohlungsversuche von Chrom-Nickel-Stählen bei Temperaturen von 900—1150°C". POSE-MARRE Edelstahlwerk GmbH, Düsseldorf, 1975.
7. HOJO, H. Koatsu Hasu — J. Inst. Safety High Pressure Gas Eng. (Jap), **18**, nr. 1, 1981, p. 3.
8. HUBERT, M. M. ş.a. Inform. Chim., nr. 107, 1972, p. 123.
9. KRIKKE, R. H. ş.a. Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 8, 1976, p. 161.
10. LEVTONOVA, N. M. ş.a. Him. i neft. maşinostroenie, nr. 6, 1976, p. 30; şi nr. 3, 1978, p. 27.
11. MULLER, K. Nickel-Berichte, **26**, nr. 6, 1968, p. 121.
12. NEITSCH, R. şi RUBRECHT, P. Chem. Techn., (D.D.R.), **33**, nr. 6, 1981, p. 316.
13. PAVEL, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **23**, nr. 3, 1972, p. 161. „Cuptoare tubulare petrochimice" (în manuscris). Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1985.
14. SCHLEY, J. R. Corrosion, **23**, nr. 9, 1967, p. 276.
15. SMOLEN, H. High Temp. Chem. React. Eng. Symp., Harrogate, 1975, London, 1975, 6/1—9.
16. THUILLIER, J. A. Mater. Perform., **15**, nr. 11, 1976, p. 9.
17. WARD, A. R. Oil and Petrochem. Equipm. News, **12**, nr. 5, 1967, p. 41.
18. YAMASAKI, D. şi HIRATA I. Techn. Rev., **44**, nr. 1, 1977, p. 294.
19. * * * „Aufkohlung bei Äthylenrohren", POSE-MARRE Edelstahlwerk GmbH, Düsseldorf, f.a.

Intrat în redacţie: 3.V.1985.

recenzii

W. LUDECK: Handbuch der Kleb-, Giess- und Laminiertechnik. **Manual de tehnica lipirii, turnării şi laminării.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 429 pag.

Operaţiile de lipire ca şi confecţionarea de articole şi piese cu ajutorul tehnicilor de turnare şi laminare ocupă un loc important în domeniul prelucrării materialelor macromoleculare. Cartea recenzată cuprinde sinteza cunoştinţelor actuale, privind cele mai importante materii prime şi auxiliare şi principalele operaţii utilizate în scopurile menţionate. Sînt incluse, de asemenea, informaţii şi exemple privind legătura dintre structura şi proprietăţile materialelor polimere. Accentul în lucrare este pus pe considerentele practice, dar se acordă atenţie şi expunerii principalelor aspecte teoretice legate de procesele de lipire, turnare şi laminare.

Manualul este alcătuit din 10 capitole. Primul capitol, intitulat „Proprietăţile generale şi modul de comportare a materialelor polimere folosite în tehnicile de lipire, turnare şi laminare" tratează principalele caracteristici ale materialelor menţionate, cum sînt repartiţia maselor moleculare şi importanţa acesteia, dimensiunile, structura şi forma macromoleculelor, forţele intermoleculare şi stările amorfă şi parţial cristalină, dependenţa proprietăţilor polimerilor de temperatură, fenomenele de retardare şi relaxare, problemele de solubilitate, de proprietăţi electrice, termice şi chimice.

În capitolul al 2-lea, avînd cea mai mare pondere ca volum, sînt descrise cele mai importante materii prime prelucrate cu ajutorul tehnicilor discutate, cum ar fi răşini epoxidice, poliesteri nesaturaţi, acrilaţi, metacrilaţi şi cianacrilaţi, răşini fenolice, carbamidice şi melaminice, poliuretani, siliconi, cauciucuri, poliheterocicluri, polistiren, nitrat de celuloză, poliacetat de vinil, PVC clorurat, copolimeri de clorură şi acetat de vinil, polimeri plastomeri utilizaţi pentru lipire la cald şi alte substanţe adezive ca amidon, dextrine etc. Capitolul mai include descrierea materialelor de umplutură şi de armare, a agenţilor de separare şi a solvenţilor.

Capitolul al 3-lea, consacrat tehnicii de lipire are ca tematică compararea procedeului de lipire cu metodele clasice de îmbinare, clasificarea adezivilor, bazele fizico-chimice ale fenomenelor de adeziune şi coeziune. Urmează descrierea tehnicilor de lucru folosite pentru diferitele etape ale procesului de lipire: tratarea preliminară a suprafeţelor, prepararea şi aplicarea adezivilor, asamblarea şi întărirea legăturilor. Se descrie, în continuare, modul de calcul al rezistenţei îmbinărilor şi se dau informaţii specifice privind lipirea anumitor materiale, utilizarea lipirii în combinaţie cu alte metode de îmbinare, rezistenţa legăturilor adezive şi cauzele care pot duce la distrugerea acestora.

Tehnica turnării constituie subiectul capitolului următor, care este împărţit în paragrafe despre noţiuni şi indicaţii tehnologice, fabricare de piese cu ajutorul tehnologiei de turnare şi a uneltelor corespunzătoare. În capitolul al 5-lea se prezintă tehnica laminării, arătîndu-se că pînă în prezent, această tehnică se aplică pe scară industrială la prelucrarea răşinilor fenolice, poliesterice şi epoxidice.

Un merit deosebit al manualului îl constituie includerea unui capitol privind metodele de testare statice, dinamice şi speciale, ale îmbinărilor prin adeziune, precum şi determinarea caracteristicilor şi rezistenţei articolelor realizate cu ajutorul tehnicilor de turnare şi laminare. Capitolul al 7-lea cuprinde metodele de identificare pentru materiale polimere cele mai frecvent utilizate. În capitolele al 8-lea şi al 9-lea sînt indicate regulile de tehnica securităţii şi protecţie a muncii, referitoare la tehnologiile discutate.

Manualul conţine 119 figuri şi 150 de tabele, iar bibliografia cuprinde 1271 de trimiteri; întrucît se referă la tehnici de lucru moderne şi de mare perspectivă în cele mai diferite domenii de activitate, cum ar fi construcţiile, construcţia de maşini şi fabricarea de articole de larg consum, ea poate fi recomandată atît practicienilor — tehnologilor, proiectanţilor şi constructorilor — cît şi studenţilor din învăţămîntul superior şi mediu tehnic, ca o lucrare deosebit de utilă pentru cei ce îşi desfăşoară activitatea în domeniul important al prelucrării şi aplicării materialelor plastice.

TAMARA AMBRU

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în utilizarea îngrășămintelor pe plan mondial

O trecere în revistă a evoluției agriculturii pe plan mondial în ultimele decenii duce la constatarea că, deși creșterea suprafețelor agricole a fost minimă, iar populația Terrei a crescut cu 50%, producția de alimente a crescut în medie cu 5% anual. Pe regiuni și zone geografice, diferențele sînt însă foarte mari. Astfel, în țările dezvoltate, în care consumatorii au acceptat prețuri mari pentru alimente, productivitatea în agricultură a crescut substanțial, în timp ce în 70% din țările în curs de dezvoltare aceasta a fost nesatisfăcătoare.

Conform unor studii recente elaborate de Organizația pentru Alimentație și Agricultură (F.A.O.) omenirea va dispune în anul 2000 de un potențial de alimente pentru 6,2 mrd. oameni, ceea ce constituie un fapt pozitiv, dacă se compară cu potențialul din anul 1984, care a fost numai pentru 4,4 mrd. oameni. În țările dezvoltate, cu un volum de populație relativ stabil, creșterea producției agricole se va axa în principal pe creșterea productivității solului și pe folosirea unor specii de plante noi, cu producții superioare, în timp ce în țările în curs de dezvoltare, lipsite de mijloace agrotehnice corespunzătoare, aceste căi de creștere a productivității terenurilor de cultură vor fi în continuare foarte reduse.

Trebuie menționat faptul că, în ultimul deceniu al acestui secol, populația Terrei va spori anual cu circa 100 mil. oameni, ceea ce este echivalent cu un nou Bangladesh în fiecare an, sau cu o nouă Indie la fiecare șapte ani. De asemenea, nu trebuie omis faptul că, în anul 2000, 80% din populația lumii va locui în țările în curs de dezvoltare. Creșterea producției mondiale de alimente pînă în anul 2000 trebuie să fie echivalentă cu întreaga producție agricolă mondială de la începuturile agriculturii și pînă azi, respectiv, cu producția agricolă totală realizată în ultimii 12 000 de ani, ceea ce implică o creștere a producției agricole mondiale cu 60% în următorii 15 ani. În această perioadă, țările în curs de dezvoltare vor trebui să își dubleze producția agricolă, pentru a face față sporului de populație. În caz contrar, numărul celor subnutriți va spori.

În anul 1975, pe plan mondial, numărul subnutriților a atins circa 435 mil. locuitori, cu 75 mil. mai mult decît în anul 1970. Dacă această tendință ar continua, în anul 2000 numărul persoanelor subnutrite ar putea să atingă 600 mil. locuitori, cele mai amenințate țări fiind cele din Orientul Extrem (inclusiv India) și din Africa.

Principala cauză a subnutriției este sărăcia, întrucît a produce alimente și a dispune de mijloacele pentru a le cumpăra este o altă problemă. Din studiile efectuate de F.A.O., rezultă că, în anul 2000, surplusul net de cereale ale țărilor dezvoltate va ajunge 213 mil. t, iar deficitul de cereale ale țărilor în curs de dezvoltare va atinge 165 mil. t, așa încît, pe ansamblu, producția este echivalentă cu consumul, dar inechitabil repartizată. Oricum, studiile de perspectivă prevăd o dezvoltare rapidă a comerțului mondial de alimente. În acest sens se prevede că volumul total al importului de alimente va spori de la 80 mil. t în 1980, la 135 mil. t în 1990 și respectiv, la 226 mil. t în 1990. Din păcate, importul de alimente în țările în curs de dezvoltare se pare că va fi frînat de posibilitățile de plată a acestora (este vorba de un import total de 50 mrd. dolari în prețuri 1984, în anul 2000).

Pentru a face față nevoilor interne de alimente, țările în curs de dezvoltare trebuie să-și dezvolte intensiv agricultura proprie, ceea ce implică, printre altele, mari eforturi de investiții. Creșterea producției agricole se poate realiza prin mărirea suprafeței cultivabile și mărirea producției pe unitatea de suprafață cultivabilă.

Posibilitatea de mărire a suprafeței cultivabile variază de la o regiune la alta, dar studiile recente au dus la concluzia că, pe plan mondial, în următorii 15 ani nu se întrevăd creșteri sensibile în acest sens.

Cu eforturi deosebite ar fi posibilă o creștere a suprafeței cultivabile, care să acopere maximum o pătrime din sporul de alimente necesar omenirii. Restul de trei pătrimi din sporul necesar trebuie realizat prin creșterea randamentului pe suprafețele cultivate existente. Din studiile F.A.O. rezultă că suprafața totală cultivabilă va spori de la 4,641 mrd. ha, în 1984, la 4,687 mrd. ha, în 1994.

Îmbunătățirea speciilor de plante de cultură asigură, împreună cu alimentarea cu apa, cu îngrășămintele chimice și cu antidăunătorii, principalele căi de sporire a producției agricole pe unitatea de suprafață cultivabilă.

În ceea ce privește dotarea agriculturii în țările în curs de dezvoltare cu mașini agricole, trebuie menționat faptul că, în următorii 15 ani, această dotare trebuie dublată, acțiune ce implică peste 41% din efortul total de investiții din agricultură în această perioadă.

Estimările F.A.O. precizează că pierderile anuale agricole determinate de dăunători afectează 40% din producția agricolă mondială, iar în țările în curs de dezvoltare sînt și mai mari.

Îngrășămintele chimice sînt, în general, considerate ca elementul de bază în sporirea producției agricole, datele statistice indicînd o creștere a producției de cereale paralelă cu consumul de îngrășăminte.

Consumurile de îngrășăminte chimice exprimate în kg elemente nutritive la ha de teren cultivabil a fost diferențiat pe regiuni în anul 1980/81, cum se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

	N	P_2O_5	K_2O	TOTAL
America de Nord	48	24	26	97
Europa de vest	105	64	60	229
Oceania	6	30	5	41
Alte țări dezvoltate	61	63	44	169
Europa de răsărit	43	31	26	100
Țări socialiste din Asia	100	19	4	123
Africa	4	3	2	9
America Latină	17	16	10	43
Orientul Apropiat	21	13	1	35
Orientul Îndepărtat	23	8	5	36
Alte țări în curs de dezvoltare	16	2	2	20
Total mondial	40	22	16	77

Din datele statistice a rezultat că, pe plan mondial, consumul principalelor îngrășăminte chimice a crescut în ultimii 40 de ani de 16 ori, de la 7,5 mil. t elemente nutritive, în anul 1945/46, la 120 mil. t în 1984/85, consumul mondial de îngrășăminte chimice reprezentînd, în acest ultim an, circa 350 mil. t produse.

Majoritatea producției de îngrășăminte chimice este, în prezent, încă concentrată în țările industrializate, producția de îngrășăminte chimice a țărilor în curs de dezvoltare neacoperind, în cele mai multe cazuri, necesarul propriu de consum. Ca urmare a acestei situații, a început să se dezvolte un comerț internațional de îngrășăminte chimice, al cărui volum a crescut de la 18 mil. t substanțe nutritive, în 1970, la 35 mil. t, în

1980, și, respectiv, de la 1,7 mrd. $, în 1970, la 11,5 mrd. $, în 1980.

În prezent, circa o treime din consumul mondial de îngrășăminte este importat.

Creșterea consumului mondial de îngrășăminte chimice apare deosebit de spectaculoasă. Astfel, în perioada 1971—1981, în timp ce populația Terrei a crescut cu 49%, iar suprafața arabilă cu numai 6%, consumul de îngrășăminte chimice a crescut cu 317%. Acest consum este însă diferențiat pe regiuni așa cum rezultă și din tabelul 1. Astfel, în timp ce în țările dezvoltate, în anul 1980, consumul mediu de îngrășăminte chimice în elemente nutritive era de 127 kg/ha de teren arabil, în țările în curs de dezvoltare consumul mediu nu a atins decît 31 kg/ha. În Africa acest consum nu a atins decît 8 kg/ha în timp ce în America latină a atins 42 kg/ha.

Din programele F.A.O. rezultă că, pînă în anul 2000, producția agricolă a țărilor în curs de dezvoltare este necesar să fie dublată, iar 75% din spor trebuie realizat pe seama creșterii randamentului la ha.

Din studiile efectuate a rezultat că, în medie, un kg de elemente nutritive introduse în sol duce la un spor de 10 kg cereale boabe. Dar aplicarea îngrășămintelor este legată și de prețul acestora, sau, mai bine spus, de relația dintre prețul acestora și prețul cerealelor obținute. Majoritatea fermierilor consideră că aplicarea îngrășămintelor chimice este eficientă dacă prețul de vînzare a cerealelor rezultate este de cel puțin trei ori mai mare decît prețul îngrășămintelor chimice folosite. În cazul că acest raport nu se poate asigura, consumul de îngrășăminte manifestă tendințe de scădere.

În țările în curs de dezvoltare, trebuie luate măsuri organizatorice și financiare pentru a dezvolta consumul de îngrășăminte la necesarul real. Astfel, consumul de îngrășăminte riscă să rămînă redus în aceste țări, în principal din lipsă de fonduri pentru achiziționarea lor de către agricultori.

— îmbunătățirea proprietăților fizice și chimice ale produselor finite;

— folosirea de aditivi pentru a îmbunătăți eficiența în agricultură;

— elaborarea unor tehnologii de fabricare și distribuție a îngrășămintelor, cu consumuri energetice mai reduse.

Ținînd seama de realizările de pînă acum și de cele de perspectivă, se apreciază că consumul mondial de îngrășăminte va atinge în anul 2000, 260 mil. t elemente nutritive, ceea ce reprezintă 630 mil. t produse, față de 350 mil. t produse, cît a fost în 1985. Majoritatea producției va fi consumată în țările din Orientul Îndepărtat și Apropiat, în America Latină și în Africa.

Consumul mondial de azot, care va atinge, în 1993, 92 mil. t, se apreciază că va crește sensibil în Asia, America Latină și Africa, în timp ce în S.U.A. și țările vest-europene va cunoaște o creștere minimă.

Consumul mondial de îngrășăminte fosfatice se apreciază că va atinge, în anul 1993, 44 mil. t P_2O_5, iar consumul de îngrășăminte de potasiu va atinge 35 mil. t K_2O. Aceste creșteri reprezintă un spor de consum, între 1985 și 1993, de 40% la îngrășămintele azotoase și de 30% la cele potasice.

Din studiile F.A.O. rezultă că acești indici de creștere se vor menține pînă în anul 2000, ceea ce reprezintă, pe ansamblu, o creștere a consumului mondial de îngrășăminte chimice de 80%, între 1985 și 2000.

Desigur, această ipoteză de dezvoltare a consumului mondial de îngrășăminte chimice generează întrebarea dacă industria de îngrășăminte chimice poate face față acestei creșteri. Un studiu mai aprofundat dă următorul răspuns acestei întrebări: este posibilă satisfacerea consumului menționat, prin construirea a încă 199 de noi instalații mari și extinderea și modernizarea unor instalații existente așa cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

CAPACITĂȚI DE PRODUCȚIE PENTRU ANUL 2000 PE PLAN MONDIAL, mil. t/an

	N	Roci fosfatice	Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	K_2O	Total
Necesar anual în anul 2000	135,1	245,1	63,0	47,0	490,2
Capacități existente în 1985	189,2	47,6	35,3	387,8	—
Capacități noi necesare (cu indice de utilizare 85%)	43,2	99,2	26,5	20,0	189,9
Număr de noi instalații necesare	75	25	76	23	199
Volumul instalațiilor, $ 1984, pentru industria de îngrășăminte în anul 2000, pe plan mondial					
Costul unei instalații, mil. $	250—300	400—450	300—350	400—450	
Volumul total de instalații pentru noi capacități, mrd. $	20,6	10,6	24,7	9,8	65,7
Volum total de investiții pentru modernizarea instalațiilor existente, mrd. $	21,4	5,3	11,3	4,2	42,2
Total capital necesar, mrd. $	42,0	15,9	36,0	14,0	107,9

În aceste condiții, industria de îngrășăminte chimice este constrînsă să-și îmbunătățească continuu eficiența economică a întregii producții. În paralel, s-a dezvoltat producția de îngrășăminte concentrate (ureea, azotatul de amoniu etc.) și se adaugă microelemente nutritive menite să ducă la creșterea eficienței acestora. De asemenea, trebuie subliniate eforturile depuse pe linia adausurilor de inhibitori, care să reducă pierderile de îngrășăminte în sol, precum și trecerea la fabricarea unor îngrășăminte cu solubilizare lentă. La toate aceste măsuri mai trebuie adăugate și cele de reducere a cheltuielilor de distribuție, transport și depozitare a îngrășămintelor prin:

— transportul în vrac;

Din datele culese de F.A.O. din toate țările, se desprinde concluzia că actualele capacități de producție existente pe plan mondial împreună cu cele prevăzute a fi realizate în viitorul apropiat vor putea satisface necesarul de îngrășăminte pentru următorii cinci ani. Extinderea actualelor capacități de producție este planificată în țările est-europene, în India, în R. P. Chineză, în Maroc și Tunisia. Dar cu aceste extinderi nu se întrevede posibilitatea de satisfacere a necesarului mondial de îngrășăminte chimice după anul 1990, așa încît în a doua parte a acestui deceniu este necesară inițierea construirii altor noi capacități de producție, care să acopere cerințele de îngrășăminte pentru deceniul următor. Desigur, investitorii au și ei dificultățile lor pentru realizarea

unor noi capacităţi de producţie, cea mai importantă fiind încertitudinea că vor obţine preţuri de vînzare a produselor care să le acopere costurile şi să asigure o durată de amortizare raţională a investiţiilor ce trebuie făcute. Specialiştii atrag din nou atenţia asupra acestor condiţii, întrucît practica din ultimii ani nu le-a confirmat speranţele, de multe ori îngrăşămintele produse vînzîndu-se sub costuri. În sprijinul acestei afirmaţii este prezentată pentru fosfatul diamonic şi pentru roca fosfatică dinamica preţurilor mondiale de vînzare, precum şi cea a costurilor de producţie în 1979/80—1984/85 luînd ca etalon (=100), nivelul atins în primul an în tabelul 3.

Tabelul 3

Anul	Fosfatul diamonic		Roci fosfatice	
	preţ de vînzare	costuri	preţ de vînzare	costuri
1979/80	100	100	100	100
1980/81	101	118	121	117
1981/82	92	138	124	137
1982/83	88	119	112	138
1983/84	91	120	111	138
1984/85	88	128	110	146

Din examinarea datelor din tabelul 3, rezultă că în primii cinci ani ai acestui deceniu preţul de vînzare a fosfatului diamonic a scăzut cu 12%, în timp ce costurile au crescut cu 28%. În cazul rocilor fosfatice, preţul mediu de vînzare a crescut cu 10%, în timp ce costurile au crescut cu 46%. Această conjunctură a dus la inchiderea unor instalaţii (în primul caz), sau a unor exploatări (în al doilea caz) care nu au putut suporta pierderile pe care le antrena continuarea funcţionării lor, şi totodată la restrîngerea activităţii de investiţii pentru noi capacităţi de producţie.

În această conjunctură, experţii Băncii Mondiale apreciază că preţurile actuale ale îngrăşămintelor trebuie majorate cu 35—75% (în funcţie de produs) pentru a se crea condiţiile necesare din punct de vedere economic pentru stimularea construirii unor noi instalaţii. Majorarea preţurilor constituie o frînă pentru creşterea consumului, mai ales în ţările în curs de dezvoltare.

De aceea, problema acoperirii necesarului de îngrăşăminte al omenirii, deşi este posibilă rezolvarea ei din punct de vedere tehnic, implică încă multe dificultăţi de ordin economic, care trebuie învinse prin eforturi mari şi soluţii adecvate.

Fert. Intern. nr. 210/1985.

M.L.

Tendinţe în comerţul mondial de îngrăşăminte chimice

În ultimii ani, industria de îngrăşăminte chimice din ţările industrializate a devenit mai dependentă de exportul produselor pe pieţe tot mai îndepărtate, transportul maritim devenind un element important în asigurarea funcţionării instalaţiilor de producţie la capacităţi cît mai apropiate de cele nominale, iar costul acestora avînd o pondere tot mai mare în preţul de vînzare la beneficiar a îngrăşămintelor. Acelaşi lucru se întîmplă şi cu produsele intermediare (amoniac, acid fosforic).

Costul mondial al îngrăşămintelor exprimat în elemente nutritive a crescut, de la 85 mil. t în 1974, la 125 mil. t în 1984, cu un indice anual de 4% deşi a cunoscut multe inflexiuni în anul 1975 şi în anii 1981—1983.

Comerţul mondial de materii prime pentru industria îngrăşămintelor a cunoscut în 1974—1984 un indice mediu anual de creştere de numai 2% (în principal, roci fosfatice şi sulf elementar) şi se apreciază că în 1984—1994 va înregistra un indiciu mediu anual de creştere de 3%.

În ceea ce priveşte exportul mondial de roci fosforice, la începutul perioadei analizate, sau, mai exact, în 1975—1976 acesta a cunoscut o scădere apreciabilă, datorită scăderii brutale a preţurilor de vînzare a îngrăşămintelor fosforice, fapt ce i-a determinat pe mulţi producători să restrîngă producţia şi să reducă importul de roci, întrucît preţul oferit nu le-a acoperit cheltuielile de producţie.

S.U.A., care era un mare exportator de roci fosforice, nu a depăşit, în anul 1984, volumul de export al acestora atins în 1974, iar la nivelul anilor 1994—95 se apreciază că volumul extracţiei acestora nu va depăşi jumătatea celui atins în prezent.

Marocul, care este cel mai mare exportator de roci fosforice din lume, va continua să-şi menţină această poziţie dominantă şi în deceniul următor, deşi manifestă tendinţa de a prelucra rocile fosfatice la acid fosforic şi a exporta acest produs intermediar uzinelor de îngrăşăminte fosfatice.

În ceea ce priveşte importul de roci fosfatice, ţările vest-europene ocupă primul loc, cu un volum total anual ce depăşeşte 20 mil. t. În anul 1974, importul de roci fosfatice în ţările vest-europene reprezenta 47% din volumul comerţului mondial de roci fosfatice al acelui an, în timp ce, în anul 1984, el reprezintă numai 43%, ca urmare a creşterii importului şi în alte zone. La nivelul anului 1994, se apreciază că, deşi volumul importului de roci în acest grup de ţări se va menţine în valoare absolută la acelaşi nivel ca în prezent, el nu va reprezenta mai mult de 36% din volumul comerţului mondial de roci fosfatice din acel an.

Ţările est-europene au importat, în anul 1974, circa 10 mil. t roci fosfatice (circa 18% din comerţul mondial din acel an) şi, respectiv, 18 mil. t în 1984 (circa 24% din comerţul mondial din acest an).

Asia va continua să îşi extindă importurile de roci fosfatice de la 8 mil. t în 1974 şi, respectiv, 9 mil. t în 1984, la 13 mil. t, în anul 1994.

Sulful constituie a doua materie primă de bază în industria de îngrăşăminte care a pătruns larg în comerţul mondial. Deşi America de Nord a ocupat primul loc în exportul mondial de sulf în ultimii 10 ani, există premise ca în următorii 10 ani acest continent să-şi piardă poziţia actuală. În primul rînd producţia de sulf prin procedeul Frasch a devenit nerentabilă şi scade simţitor, iar, în al doilea rînd, zăcămintele de sulf din Canada sînt în curs de epuizare. Ţările est-europene au exportat anual, în ultimi 10 ani, circa 4 mil t, dar în anii următori exportul lor va creşte substanţial (se apreciază că la un nivel de 12 mil. t pe an, la nivelul anului 1984) ca urmare a noilor instalaţii de recuperare a sulfului din gaze naturale ce s-au construit şi se vor mai construi, în continuare, în Uniunea Sovietică.

Cea de-a treia mare zonă exportatoare de sulf este Orientul Mijlociu, unde acesta se recuperează, în principal, din gazele de sondă. La nivelul anului 1994, volumului exportului de sulf din ţările Orientului Mijlociu se apreciază că va atinge 5 mil. t/an.

În ceea ce priveşte importul de sulf, în anul 1974 ţările vest-europene au importat 39% din volumul comerţului mondial de sulf.

În anul 1984, ponderea importului de sulf de către ţările vest-europene a scăzut la 22% din volumul comerţului mondial al acelui an, iar pentru anul 1994, se apreciază că această pondere va atinge numai 14% din volumul comerţului mondial al acelui an.

Prima cauză care generează această reducere procentuală este faptul că în Europa de vest nu se întrevede realizarea nici unei noi instalaţii de îngrăşăminte fosfatice, în timp ce urmează a fi realizate astfel de instalaţii în alte zone. Într-o situaţie cu totul opusă, se află Africa, care în anul 1974 a importat circa 1,25 mil. t sulf (reprezentînd 9% din total). În anul 1984 importul de sulf al Africii a crescut la peste 3 mil. t (reprezentînd 20% din total) iar pentru anul 1994 se prevede că Marocul singur va importa circa 8 mil. t, reprezentînd o treime din volumul comerţului mondial de sulf al acelui an, ca urmare a dezvoltării unei puternice industrii de acid fosforic, în vederea valorificării imenselor zăcăminte de fosfaţi pe care intenţionează să le valorifice la export sub formă de acid fosforic.

Clorura de potasiu poate fi considerată ca materie primă (la fabricarea îngrășămintelor complexe) și ca produs finit. Clorura de potasiu se găsește în puține regiuni de pe glob, cele mai importante zăcăminte aflîndu-se în R. D. Germană, Uniunea Sovietică, Canada, R. F. Germania și Franța.

Exportul de săruri de potasiu al R. D. Germane a crescut de la circa 6,5 mil. t în 1974, la circa 10 mil. t în 1984 și, în perspectivă, marchează o tendință de ușoară creștere. Importante capacități de producție pentru export sînt în Canada și în Uniunea Sovietică. Comerțul mondial de săruri de potasiu se apreciază că va atinge circa 11 mil t, la nivelul anului 1994.

În ceea ce privește importul de săruri de potasiu, S.U.A. și unele țări vest-europene (care nu dispun de zăcăminte proprii) importă circa 50% din volumul comerțului mondial de săruri de potasiu. În ultimii ani, a crescut simțitor importul de săruri de potasiu în țările asiatice (de la 3,5 mil. t în 1974, la 5,2 mil. t în 1984) și se prevede că acesta se va dubla pînă în anul 1994, principalele țări importatoare fiind R. P. Chineză și India.

Dintre produsele intermediare ale industriei de îngrășăminte ce au pătruns în comerțul mondial, amoniacul ocupă primul loc, țările est-europene ocupînd astfel primul loc, cu aproape 3 mil. t în 1984. Pentru 1994, exportul total de amoniac al țărilor est-europene (al Uniunii Sovietice se estimează că va depăși 4 mil. t) aceste țări urmînd să ocupe, în continuare, primul loc în exportul mondial de amoniac.

O altă regiune exportatoare de amoniac, a cărei pondere se apreciază că va crește în următorii 10 ani, este America Centrală (în principal, Trinidad și Mexic), în care se prevăd a fi puse în funcțiune importante capacități de producție. Principalele regiuni importatoare de amoniac sînt Europa de vest și America de Nord. Ponderea importului țărilor vest-europene în comerțul mondial de amoniac a evoluat, de la 63% din volumul total al acestuia, în anul 1974, la 46% în anul 1984 și se apreciază că va atinge 40%, în anul 1994.

Un alt mare importator de amoniac este S.U.A. al cărui volum de import a crescut de la 11% din comerțul mondial în 1974, la 29% în 1984 și se apreciază că va crește la 33% în anul 1994.

O altă zonă geografică în curs de a deveni importatoare este Asia al cărui import, nesemnificativ în 1974, a crescut la aproape 10% din volumul comerțului mondial, în 1984, și se apreciază că va atinge 20% din volumul comerțului mondial al anului 1994.

Această creștere este determinată, în mare măsură, de închiderea unor instalații de amoniac din Japonia și Coreea de Sud, care au folosit ca materie primă fracțiuni petroliere, și care, devenind nerentabile, au fost supuse dezafectării.

Cea mai dinamică creștere a volumului exportului mondial de produse intermediare pentru industria de îngrășăminte a cunoscut în ultimii 10 ani acidul fosforic (de la 1 mil. t în 1974 la peste 5,5 mil. t 1984) și se apreciază că acesta va atinge 10 mil. t, în anul 1994. Principalele exportatoare vor fi țările nord-africane și, în special, Marocul, al cărui volum de export de acid fosforic reprezintă, în prezent, circa o jumătate din volumul mondial de export și care va atinge 60% din acesta, la nivelul anului 1994.

Țările vest-europene sînt atît importatoare cît și exportatoare de acid fosforic. În anul 1984, volumul importului de acid fosforic al țărilor vest-europene a reprezentat 42% din volumul mondial al importului acelui an.

Ponderea importului de acid fosforic al țărilor est-europene a atins în 1984 25% din volumul importului mondial, iar cel al Asiei (India în principal), 30%. În anul 1994, volumul importului de acid fosforic se apreciază că va crește substanțial în Asia (cu precădere în R. P. Chineză, unde se prevede o puternică dezvoltare a producției de fosfat diamonic, menită să înlocuiască importul acestuia).

În ceea ce privește comerțul mondial de îngrășăminte chimice (produse finite) primul loc (din punctul de vedere al dinamicii) în ultimii ani îl ocupă ureea principală exportatoare fiind Europa de răsărit și în mod deosebit Uniunea Sovietică.

Exportul mondial de uree a crescut de la 7 mil. t în 1974, la 13,7 mil. t în 1984 și se apreciază că va atinge 18—19 mil. t în 1994.

În ultimul timp, exportul de uree al S.U.A. a scăzut sensibil, iar, în perspectivă, va crește importul de uree în S.U.A.

Cea mai importantă zonă importatoare de uree este Asia (în principal India, R. P. Chineză), importul acesteia atingînd în anul 1974 aproape 4 mil. t, ceea ce reprezintă 57% din volumul comerțului mondial de uree al acelui an. În anul 1984, importul de uree al Asiei a atins aproape 8 mil. t, reprezentînd 59% din total, iar în anul 1994 se apreciază că el va atinge 10 mil. t, ceea ce va reprezenta circa 56% din volumul comerțului mondial de uree al acelui an.

În ceea ce privește America de Nord, importurile de uree vor spori, în continuare, astfel ca în anul 1994 aceasta va atinge circa 12% din volumul total al importului mondial al acelui an.

Volumul exportului mondial de îngrășăminte fosfatice a crescut, de la sub 9 mil. t în 1974, la circa 14 mil. t în 1984, și se apreciază că va crește în continuare pentru a atinge peste 20 mil. t, în 1994.

Principalul exportator de îngrășăminte fosfatice este S.U.A., care a acoperit 35% din comerțul mondial al acestor produse în 1974 și peste 40% în anul 1984. La nivelul anului 1994, se întrevede că această pondere se va menține.

Țările vest-europene, care erau în trecut mari exportatoare de îngrășăminte fosfatice, își vor menține în următorii 10 ani o producție de 15—18% din comerțul mondial, întrucît nu se întrevăd noi capacități de producție.

Un alt principal exportator a devenit Marocul, al cărui export a crescut, de la sub un mil. t în 1974, la aproape două mil. t în 1984, cu perspective de creștere la 5—6 mil. t, la nivelul anului 1994.

Principala zonă importatoare de îngrășăminte fosfatice este Asia. Importul acesteia a crescut de la 2 mil. t în 1974 (circa 25% din totalul comerțului mondial al acelui an) la 5 mil. t în 1984 (circa 37% din totalul anului 1984) și se întrevede că importul în această regiune va atinge 9 mil. t în 1994 (43% din comerțul mondial al acelui an).

Această dinamică se datorește, în principal, măsurilor agrotehnice din R. P. Chineză, unde se prevede extinderea utilizării îngrășămintelor fosfatice într-un ritm mai accentuat decît al celor azotoase și potasice.

În ceea ce privește țările vest-europene, ele sînt atît importatoare, cît și exportatoare, dar, în final, ele sînt exportatoare, ponderea importului, ocupînd în prezent circa o treime din volumul comerțului mondial de îngrășăminte fosfatice. La nivelul anului 1994, se estimează că importul de îngrășăminte fosfatice ale țărilor vest-europene va ocupa o pondere mai mică decît în prezent, și anume, de circa 23% din volumul total al comerțului mondial al acelui an.

În măsura în care se poate trage o concluzie din enumerarea acestor date, trebuie subliniat faptul că, în următorii 10 ani, dinamica comerțului internațional de produse intermediare pentru industria de îngrășăminte chimice (amoniac, acid fosforic, sulf) va fi mai mare decît cea a comerțului internațional de îngrășăminte chimice.

Fert. Intern. nr. 210/1985

M.L.

tehnico-ştiinţifice

O nouă generaţie de catalizatori de hidrogenare

Deşi reacţia de hidrogenare este cunoscută încă de la începutul secolului al XX-lea cînd Sabatier a descoperit că anumite metale activează reacţia de hidrogenare a legăturilor duble în faza de vapori la presiunea atmosferică, iar Ipatieff a descoperit hidrogenarea în fază lichidă sub presiune, aplicarea pe scară industrială a procesului de hidrogenare a început doar în anii celui de-al doilea război mondial pentru a obţine cantităţi sporite de benzine din fracţiunile mai grele rezultate din procesele de cracare. Apoi s-au introdus procese de hidrogenare selectivă, pentru purificarea anumitor fracţiuni, în vederea eliminării produselor secundare cu un grad de nesaturare mai ridicat. În prezent, procesele de hidrogenare se aplică, în principal, în industria petrochimică în domeniile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Materie primă	Compoziţie	Impurităţi	Produse finite
Cracarea cu vapori	C_2^+	acetilenă	etilenă
Cracarea cu vapori	C_3^+	metilacetilenă, propadienă	propilenă
Cracarea cu vapori	C_4^+	vinilacetilenă	butadienă
Cracarea cu vapori	C_4^+	butadienă	butene
Cracarea cu vapori	piroliză	diene	olefine
Cracarea cu vapori	benzină		aromatice
Cracare catalitică	C_3	metil acetilenă	propadienă propilenă
Cracare catalitică	C_3^+ C_4^+	metilacetilenă, propadienă	butene, propilenă
Hidrodezalchilare	B.T.X	diene, olefine tiofen	benzen

Pentru hidrogenarea selectivă a acetilenelor şi a diolefinelor au fost iniţial folosiţi drept catalizatori sulfura de nichel sau de nichel şi tungsten.

De asemenea, au fost utilizaţi catalizatori pe bază de cupru pentru procesele de hidrogenare selectivă în fază de vapori.

Această primă generaţie de catalizatori, datorită activităţii lor reduse, implică folosirea unei temperaturi de lucru ridicate, care duceau, la rîndul lor, la formarea de polimeri ce inactivau catalizatorii după o scurtă perioadă de utilizare.

Ca urmare a cercetărilor efectuate, s-a ajuns la cea de-a doua generaţie de catalizatori pe bază de paladiu, întrucît dintre toate metalele grupei a VIII-a, paladiul s-a dovedit a fi cel mai activ şi, totodată, cel mai selectiv catalizator pentru hidrogenarea acetilenelor şi a diolefinelor la monoolefinele corespunzătoare.

Criza petrolului din anii '70 a generat noi cercetări pentru realizarea unor catalizatori mai selectivi şi care să permită realizarea hidrogenării cu cantităţi reduse de energie.

Deşi paladiul este cel mai bun catalizator pentru hidrogenarea selectivă a acetilenelor şi diolefinelor la monoolefinele corespunzătoare, activitatea sa este diminuată în anumite condiţii.

Astfel, dacă materia primă supusă hidrogenării conţine compuşi ai sulfului, ca, de exemplu, mercaptani, catalizatorii pe bază de vanadiu nu sînt otrăviţi, dar sînt puternic inhibaţi, fapt ce duce la scăderea sensibilă a gradului de conversie.

În cazul recuperării 1-butenei din fracţiunea C_4, conţinînd butadienă reziduală, catalizatorii de paladiu nu sînt cei mai indicaţi. De aceea, aceşti catalizatori sînt folosiţi la obţinerea 2-butenei din 1-butenă. De asemenea, catalizatorii de paladiu favorizează procesele de oligomerizare atunci cînd sînt utilizaţi la hidrogenarea unor componenţi puternic nesaturaţi. Formarea oligomerilor duce la consum suplimentar de materie primă şi la scăderea activităţii catalizatorului şi a duratei de utilizare a acestuia.

În procedeele de hidrogenare selectivă din fracţiunile bogate în etilenă, oligomerizarea duce la scăderea gradului de recuperare a etilenei şi la scăderea perioadei de utilizare a catalizatorului. Aceleaşi neajunsuri apar şi la folosirea paladiului la hidrogenarea metilacetilenei şi a propadienei din fracţiunile bogate în propilenă, în fază de vapori. Dezavantaje similare apar şi în alte cazuri de hidrogenare selectivă.

Pornind de la toate aceste considerente, compania franceză Procatalyse în colaborare cu Institutul Francez al Petrolului (IFP) au realizat un nou catalizator de hidrogenare, care conţine paladiu şi un al doilea metal fixat pe un suport corespunzător. La elaborarea acestor catalizatori bimetalici, s-a pornit de la studierea caracterului acid al metalelor din grupa a VIII-a în anumite condiţii, precum şi de la proprietăţile alchinelor, diolefinelor şi olefinelor care acţionează ca liganzi cu paladiul, inhibînd catalizatorul.

Din cercetările făcute, a rezultat că acetilenele şi diolefinele formează cu paladiul compuşi organometalici stabili, cărora prezenţa unui metal din grupa I-b le îmbunătăţesc substanţial activitatea.

Catalizatorii bimetalici sau chiar polimetalici nu sînt noi, dar nu au fost aplicaţi pînă acum pe scară industrială la procesele de hidrogenare.

La prepararea noului catalizator bimetalic nu au fost folosite metodele convenţionale de impregnare a suportului, întrucît pe această cale cele două metale sînt depuse separat şi nu interacţionează între ele. În prezent, se utilizează una din următoarele metode pentru prepararea catalizatorilor bimetalici:

— descompunerea unei sări metalice, peste primul metal depus pe suport;

— reducerea unui compus organometalic, peste un metal depus pe suport şi redus;

— impregnarea suportului cu compuşi bimetalici;

— coprecipitarea de oxizi metalici în porii suportului urmată de reducere;

— condensarea celor două metale în stare de vapori pe suport într-o singură fază sau în două faze.

Autorii noilor catalizatori bimetalici nu menţionează metoda aleasă, dar atrag atenţia asupra faptului că aceasta trebuie să fie economică, să poată fi industrializată şi să nu ducă la separarea metalelor pe suport în timpul utilizării catalizatorului, ca urmare a unei interacţiuni prea puternice între suport şi unul din metale, fapt ce a implicat ample cercetări pentru alegerea suportului.

Primul catalizator bimetalic experimentat pe scară industrială a fost utilizat la hidrogenarea selectivă a acetilenei dintr-o fracţiune bogată în etilenă, în vederea purificării acesteia. Noul catalizator, denumit LT 279, a fost utilizat la hidrogenarea fracţiunii C_2+ în fază

lichidă, folosind un solvent de hidrogenare, care se recirculă în reactor după separarea oligomerului. În comparație cu procedeele ce folosesc catalizatori convenționali, randamentul în etilenă crește cu 1% la un conținut în acetilenă al materiei prime de 1,5%.

Efectele economice ce apar la modernizarea unei instalații existente de hidrogenare selectivă a acetilenei, avînd o capacitate anuală de producție de 320 000 t/an etilenă și la care costul modernizării (în care este inclus și costul noului catalizator) este estimat la 385 000 $ sînt indicate în tabelul 2:

Tabelul 2

Consumuri anuale	Costuri unitare	Costuri anuale
Abur de înaltă presiune, 3 880 t	13 $/t	50 440
Energie electrică, 132 496 kWh	0,02 $/kWh	26 500
Apă de proces, 2 563 m³	0,40 $/m³	1 025
Apă de răcire, 959 504 m³	0,02 $/m³	19 190
Combustibil, 1 092 t	200,00 $/t	218 400
Cost total utilități		315 555
Costuri totale		558 935
Valoarea producției suplimentare de etilenă 728 t	510,00 $/t	371 250
Beneficiu net		292 467
Durata de amortizare din beneficiu		16 luni

Atît în instalația modernizată cît și în cea convențională care produce cu 728 t/an mai puțină etilenă, etanul separat din gazele rezultate este recirculat la instalația de cracare cu vapori.

În cazul hidrogenării selective a metilacetilenei și a propadienei dintr-o fracțiune C_3 bogată în propilenă, s-a folosit catalizatorul bimetalic LD 273, care a permis creșterea randamentului în propilenă cu circa 4%, față de catalizatorii convenționali.

În cazul fracțiunilor C_4 bogate în butadienă și destinate extracției acestora tehnologiile moderne nu impun eliminarea prealabilă a acetilenelor (și, în special, a vinilacetilenei), dar analizele economice efectuate duc la concluzia că această eliminare este necesară.

Din păcate catalizatorii convenționali de paladiu nu sînt apți pentru această hidrogenare, întrucît vinilacetilena se combină cu paladiul, dizolvîndu-l în masa de hidrocarburi. Din acest motiv, în timpul hidrogenării, paladiul este transferat progresiv (în cazul în care hidrogenarea vinil acetilenei este completă) la baza stratului de catalizator. Dacă hidrogenarea este numai parțială (70—80% din vinilacetilenă este hidrogenată) paladiul este complet solubilizat în masa de hidrocarburi, așa încît durata unei șarje de catalizatori scade de la cîțiva ani la cîteva luni și uneori la cîteva săptămîni.

Cercetările efectuate cu catalizatorul bimetalic LD 277 au dus la concluzia că pierderile de paladiu sînt de 10 ori mai mici decît în cazul folosirii unui catalizator convențional de paladiu. Procedeul menționat este utilizat în trei instalații industriale. În tabelul 3 se indică compoziția unei fracțiuni C_4 înainte și după hidrogenarea vinilacetilenei cu ajutorul catalizatorului LD 277. După extracția butadienei din fracțiunea C_4 provenită de la cracarea cu vapori, rezultă o fracțiune ce servește la extracția 1-butenei. Catalizatorii convenționali de paladiu folosiți la hidrotratarea fracțiunilor bogate în 1-olefine duc la formarea prin reacții secundare a 2-butenei din 1-butenă. Prin adăugarea unui al doilea metal cu activitate catalitică, ce modifică proprietățile electronice ale paladiului, randamentul în 1-butenă se îmbunătățește, respectiv, reacția de izomerizare la 2-butenă are loc într-o mult mai mică proporție. În acest scop, cercetătorii francezi au pus la punct un nou catalizator bimetalic numit LD 271. Compoziția materiei prime înaintea trecerii peste un catalizator și după trecerea peste un catalizator convențional și peste catalizatorul LD 271 sînt prezentate comparativ în tabelul 4.

Din tabelul 4 rezultă scăderea, în ambele cazuri, a butadienei reziduale și creșterea randamentului în 1-butenă la 94,6%, în cazul catalizatorului convențional și la 100% în cazul catalizatorului bimetalic LD 271.

Trebuie menționat faptul că ori de cîte ori apare o grupă nouă de catalizatori, în afara randamentului de conversie și de selectivitate este importantă și cunoașterea toleranței noilor catalizatori la diferite impurități care pot fi prezente în materiile prime supuse proceselor catalitice.

Din cercetările efectuate cu catalizatorul LD 271, a rezultat că efectul de otrăvire a compușilor cu sulf asupra acestuia este similar cu cel pe care îl au acești compuși asupra catalizatorilor cu paladiu convenționali.

Alte impurități, ca, de exemplu, oxidul de carbon introdus uneori în fracțiunile de hidrocarburi, pentru a îmbunătăți selectivitatea hidrogenării, nu este recomandabilă nici în cazul catalizatorilor convenționali cu paladiu și nici în cazul noilor catalizatori bimetalici. Cercetările efectuate privind toleranța la diferite impurități, în teste de lungă durată au dus la constatarea că acestea nu duc la

Tabelul 3

Componență	Înainte de hidrogenare, % gr.	După hidrogenare, % gr.
C_3, p.p.m.	<100	<100
Izobutan	3,65	2,96
n-Butan	4,45	4,60
1-Butenă	11,8	12,2
Izobutenă	23,6	22,9
cis-2-Butenă	4,1	4,75
trans-2-Butenă	2,9	3,6
1,3-Butadienă	45,8	46,1
1,2-Butadienă	0,395	0,49
Vinilacetilenă	2,18	1,25
C_5, p.p.m.	680	250

Tabelul 4

	Matrie primă, % gr.	După trecerea peste un catalizator convențional	După trecerea peste LD 271
Izobutan	1,5	1,53	1,52
n-Butan	4,3	4,8	4,7
1-Butenă	27,70	26,20	27,70
cis-2-Butenă	8,60	9,24	8,65
trans-2-Butenă	11,55	12,86	12,22
Izobutenă	45,20	45,17	45,18
1,3-Butadienă	1,15	5 p.p.m.	5 p.p.m.

dezactivarea catalizatorilor bimetalici. În anul 1978, în S.U.A., s-a dat în funcţiune o instalaţie de producţie a 1-butenei prin hidrorafinare specifică, prin procedeul IFP, folosind un catalizator convenţional de paladiu. În anul 1983, cînd cererea de 1-butenă a crescut sensibil, s-a înlocuit acest catalizator cu catalizatorul bimetalic LD 271.

După 14 luni de exploatare a instalaţiei, s-a ajuns la concluzia că noul catalizator a funcţionat în condiţii satisfăcătoare. La hidrogenarea selectivă aplicată fracţiunilor C_3 şi C_4 rezultate din procesele de cracare catalitică o importanţă deosebită o are, ca impuritate, sulfura de carbonil, întrucît paladiul din catalizatorii convenţionali o descompun cu formare de hidrogen sulfurat, care otrăveşte catalizatorul. Singurul catalizator care permite hidrogenarea selectivă a fracţiunii C_3, care conţine ca impurităţi sulfura de carbonil, este catalizatorul LD 277, întrucît în prezenţa celui de-al doilea metal, sulfura de carbonil nu mai este descompusă de paladiu.

Experienţe similare s-au efectuat şi cu fracţiuni C_4 conţinînd aceeaşi impuritate, operînd în condiţii identice cu un catalizator convenţional. Catalizatorul LD 277 are aceleaşi performanţe la o fracţiune de hidrocarburi cu un conţinut de sulf de 30 p.p.m., cu catalizatorul convenţional la o fracţiune de hidrocarburi cu un conţinut de sulf de numai 15 p.p.m.

Hidrogenarea selectivă se foloseşte şi la îmbunătăţirea stabilităţii benzinelor prin reducerea conţinutului în gume, fără să se modifice cifra octanică.

În această situaţie, se urmăreşte hidrogenarea selectivă a diolefinelor, a alchenaromaticelor şi a unor dimeri, ca diciclopentadiena şi metildiciclopentadiena, evitîndu-se formarea de polimeri sau saturarea olefinelor.

La hidrogenarea selectivă a benzinelor provenite din piroliză, noii catalizatori bimetalici au o activitate mai mare decît catalizatorii convenţionali de paladiu. Pentru acest tip de hidrogenări, s-a pus la punct catalizatorul LD 275.

Hydroc. Proc. 3/1985

M.L.

Un nou procedeu pentru fabricarea timolului

Compania japoneză Sumitomo Chemical a pus la punct un nou procedeu de fabricare a timolului (3-metil-6-izopropilfenol). Ea produce printr-un procedeu propriu, încă din 1971, circa 1 000 t timol/an, dar procedeul a fost dat publicităţii abia în 1985. Reacţia are loc în condiţii moderate, folosind drept catalizator un complex alcătuit din metacresol şi tifluorură de bor.

Acest procedeu prezintă o serie de avantaje în comparaţie cu alte procedee, atît datorită costurilor reduse, cît şi faptului că prin reciclarea integrală a catalizatorului, se elimină total formarea de ape reziduale poluate. Majoritatea produselor secundare formate din reacţie sînt izomeri ai timolului, care sînt reciclaţi şi disproporţionaţi la timol. Unul din izomeri (3-metil-5-izopropilfenolul) fiind stabil şi neputînd fi disproporţionat la timol, este controlat prin condiţiile de reacţie optime stabilite, astfel încît să rezulte în cantităţi minime.

Pînă în prezent, timolul a fost utilizat ca agent de sterilizare sau ca pesticid, dar el constituie o materie primă foarte interesantă pentru obţinerea l-mentolului.

Aceeaşi companie a pus la punct şi un procedeu propriu de obţinere prin sinteză a crezolului, prin intermediul hidroperoxidului de cumen, producînd, începînd cu anul 1969, 20 000 t/an prin acest procedeu. În paralel, compania a pus la punct şi o tehnologie de obţinere a metacrezolului de mare puritate, separînd paracrezolul prin reacţii de butilare — debutilare. Metacrezolul constituie o materie primă de bază pentru fabricarea pesticidelor. Pornind de la o producţie proprie de metacrezol de mare puritate, compania a elaborat un nou procedeu de fabricare a timolului. Metodele existente de fabricare a timolului au o serie de dezavantaje, principalul constînd în consumul mare de clorură de aluminiu anhidră, folosită drept catalizator. Alte procedee, ce folosesc drept catalizator cantităţi mari de acid sulfuric şi alcool izopropilic (scump) ca agent de alchilare, au probleme legate de eliminarea acidului sulfuric rezidual.

Dar un alt dezavantaj al tuturor procedeelor existente constă în selectivitatea redusă la timol şi în formarea de cantităţi mari de subproduse (izomeri mono- şi diizopropilaţi), care nu sînt uşor de disproporţionat cu ajutorul catalizatorilor folosiţi.

De aceea, în aceste procedee izomerii diizopropilaţi sînt supuşi unor temperaturi şi presiuni ridicate, care le fac neeconomice.

Alte metode implică folosirea unor temperaturi şi presiuni ridicate, precum şi folosirea clorurii de izopropil sau a diizopropileterului, (produse costisitoare).

În procedeele ce folosesc drept catalizatori un amestec de tiflorură de bor şi acid fosforic, cantităţile de catalizator necesare sînt relativ mici, randamentele mici, iar neutralizarea tioflorurii de bor este costisitoare.

De aceea, noul procedeu propus de compania japoneză prezintă o serie de avantaje certe. Acesta cuprinde următoarele 6 faze:

1. Deshidratarea metacrezolului prin distilare (urmele de apă reacţionînd cu tioflorura de bor, cu formare de acid fluorhidric, puternic corosiv).
2. Prepararea complexului catalitic tioflorura de bor — metacrezol prin absorbţia triflorurii de bor în metacrezol, într-un raport molar de 1 :2.
3. Alchilarea metacrezolului cu propilenă, în prezenţa complexului catalitic menţionat cu formarea de 3-metil-6-izopropilfenol la presiunea atmosferică şi temperatura de 120°C. Durata reacţiei este de circa 1 h. După reacţie, masa de reacţie lichidă rezultată conţine 40% metacrezol nereacţionat; 31,8% timol; 5% 3-metil-2-izopropilfenol; 0,1% 3-metil 5-izopropilfenol; 6,9% 3-metil-4-izopropilfenol; 3,1% 3 metil-2,6-diizopropilfenol şi 12,1% 3-metil-4,6-diizopropilfenol. Randamentul în timol, faţă de propilenă, este de 53%, iar faţă de metacrezol, de 63,4%.
4. Izomerizarea, care decurge la temperaturi de 120°C şi durează circa 2 h. După izomerizare, masa de reacţie are următoarea compoziţie, %:

— metacrezol	39,6
— 3 metil-2-izopropilfenol	1,1
— timol	36,3
— 3 metil-5-izopropilfenol	0,4
— 3 metil-4-izopropilfenol	8,3
— 3 metil-2,6-diizopropilfenol	0,5
— 3 metil-4,6-diizopropilfenol	13,6

5. Recuperarea trisulfurii de bor din masa de reacţie, prin descompunerea complexului cu regenerarea acesteia şi formarea de metacrezol şi 3-metildiizopropilfenol.
6. Separarea fiecărui izomer al timolului prin distilare şi răcire.

Fluxul tehnologic al acestui procedeu este următorul:

Triflorura de bor proaspătă sau recuperată este introdusă pe la baza unei coloane de absorbţie, în care aceasta este absorbită în metacrezolul deshidratat (provenit de la o coloană de distilare a metacrezolului proaspăt) sau a celui reciclat de la coloana de recuperare a metacrezolului din masa de reacţie. În coloana de absorbţie, unde are loc formarea complexului catalitic, metacresolul se introduce pe la partea superioară a acesteia şi curge în contracurent cu trifluorura de bor introdusă pe la partea inferioară a coloanei. De aici, soluţia de metacresol şi complex catalitic este pompată la reactorul de alchilare care funcţionează la o suprapresiune mică peste cea atmosferică. Propilena este introdusă în catalizator în fază gazoasă. Masa de reacţie din reactorul de alchilare este recirculată cu ajutorul unei pompe într-un schimbător de căldură exterior, pentru preluarea căldurii de reacţie.

În reactor, se introduce şi un amestec de 3-metil-4-izopropilfenol şi 3-metil-4,6-diizopropilfenol, recirculate.

Din reactorul de alchilare, masa de reacţie este trimisă în reactorul de izomerizare. Ambele reactoare funcţionează practic în condiţii adiabatice, căldura de reacţie fiind practic neglijabilă.

Din reactorul de izomerizare, masa de reacţie lichidă este trimisă la un vaporizator rapid, de unde se recuperează sub formă de vapori 90—98% din triflorura de bor folosită în reacţie. În continuare, masa de reacţie este trimisă la un evaporator cu film în cădere, unde curge în contracurent cu un curent de azot, care se introduce pe la partea inferioară a acestuia. În aceste condiţii, triflorura de bor este integral eliminată din masa de reacţie. Condiţiile de reacţie

stabilite elimină necesitatea unei faze de neutralizare şi permit utilizarea oţelului carbon la confecţionarea utilajelor, fără să apară probleme de coroziune. Masa de reacţie este trimisă, în continuare, la o coloană de recuperare a metacrezolului nereacţionat, care, după recuperare, este trimis la coloana de absorbţie a triflorurii de bor, pentru prepararea complexului catalitic. Masa de reacţie este trimisă, în continuare (după separarea metacrezolului), la o coloană de separare a timolului, de unde acesta rezultă cu o puritate de minimum 97%, principala impuritate fiind 3-metil-2-izopropilfenolul. Cele două impurităţi, greu de separat prin distilare (3-metil-4-izopropilfenolul şi 3-metil-5-izopropilfenolul) sînt obţinute împreună, cu ajutorul altei coloane de separare. Separarea celor doi izomeri din amestec se face cu ajutorul unui catalizator tubular. Subprodusul 3-metil-4,6-diizopropilfenol, obţinut din coloana de distilare a gudroanelor pe la partea superioară a acesteia, este reciclat în reactorul de alchilare.

3-Metil-4-izopropilfenolul poate fi reciclat în reactor, dar este larg utilizat (după purificare prin recristalizare) ca agent de sterilizare.

3-Metil-5-izopropilfenolul este utilizat şi ca agent de sterilizare, iar combinaţii ale acestuia sînt utilizate ca pesticide. Timolul poate fi acum utilizat ca materie primă pentru fabricarea l-mentolului şi se apreciază că acesta va concura l-mentolul natural extras din plante.

Hydroc. Proc. 3/1985

M.L.

Procedeu pentru fabricarea îngrăşămintelor NP şi NPK din uree şi TSP

Deşi superfosfatul triplu (TSP) şi ureea sînt îngrăşăminte bogate în azot şi fosfor, iar primul are aproape toată cantitatea de P_2O_5 solubilă în apă, combinaţia lor în produse cu mai multe componente este evitată, deoarece ele reacţionează, formînd un aduct, şi are loc eliberarea apei de cristalizare, în care se dizolvă aductul şi ureea, ceea ce duce la aglomerare.

Pentru înlăturarea acestui dezavantaj, s-a făcut o serie de cercetări în vederea utilizării acestor materiale atît în formă granulată, cît şi în vrac.

Recent, în India, a fost pus la punct un procedeu pentru combinarea TSP şi ureei direct la formularea îngrăşămintelor NP şi NPK, utilizînd un sistem de granulare. Procedeul implică amestecarea pulberii sau a perlelor de uree cu TSP într-un reactor instalat într-o baie de ulei, care este menţinută la 80°C; apoi se granulează nămolul care se formează într-un malaxor împreună cu sulfatul de amoniu, umplutura şi clorura de potasiu, care au fost preamestecate, după necesitate. După granulare, se efectuează o sitare, pentru a se obţine granule cu dimensiunea dorită şi acestea sînt apoi uscate timp de 30 min, la 60—70°C. Astfel, este posibil să se obţină din granulator 65—75% din granule cu o dimensiune de 1—4 mm şi mai multe granule supradimensionate decît subdimensionate. Prin acest procedeu s-a fabricat o varietate de produse cu sulfat de amoniu şi nisip (ca umplutură), pentru îngrăşăminte NP, şi cu sulfat de amoniu, nisip şi clorură de potasiu, pentru îngrăşăminte NPK. Pentru umpluturi se pot utiliza, de asemenea, argila sau rocă fosfatică. După cum s-a menţionat, o problemă importantă o reprezintă apa eliberată în timpul reacţiei, cînd se combină TSP şi uree. În produsele obţinute prin noul procedeu, conţinutul de umiditate nu creează probleme. Granulele încep să se întărească în decurs de 30 min de la ieşirea din granulator şi conţinutul de umiditate scade cu timpul, fără uscare, ajungînd la maximum în primele 24 h. Aceasta se datoreşte, aparent, reacţiilor care au loc în cadrul produsului, unde apa liberă este legată chimic. Atît în îngrăşămintele NP, cît şi în cele NPK, fosfatul monocalcic din TSP reacţionează cu sulfatul de amoniu pentru a forma sulfatul de calciu şi fosfatul monoamoniacal. Două molecule de apă sînt preluate de sulfatul de calciu, pentru a se produce sulfat de calciu dihidratat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). De asemenea, are loc o reacţie între sulfatul de calciu ($CaSO_4$), apă şi sulfatul de amoniu, formîndu-se $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. În îngrăşămintele NPK sînt posibile încă două reacţii. Prima, între sulfatul de amoniu şi clorura de potasiu, pentru a se forma sulfat de potasiu şi clorură de amoniu, iar a doua, între sulfatul de potasiu, sulfatul de calciu şi apă, pentru a se forma $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$.

De asemenea, este important şi conţinutul de umiditate al materiei prime, în special al TSP. Un conţinut de umiditate în TSP de 6—8% nu produce probleme. Dacă, însă, umiditatea ajunge la 10—12%, este necesar să se încălzească prima secţie a granulatorului, unde nămolul de TSP-uree a fost amestecat iniţial cu alţi componenţi ai formulării. O altă condiţie necesară în cazul acestui procedeu este temperatura corectă a nămolului de TSP-uree. S-a observat că reacţia de formare a nămolului este foarte sensibilă la temperatură; peste 80°C devine o problemă spumarea. În acelaşi timp, viscozitatea nămolului creşte rapid sub aproximativ 55°C. Viscozitatea minimă se atinge între 60 şi 80°C.

Phosphorus and Potassium nr. 140, noiemb.-dec. 1985, p. 37.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În Spania, la Malaga, a intrat în funcţiune o instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu şi calciu (CAN) a societăţii SA Cros. Instalaţia utilizează procedeul Kaltenbach-Thuring şi are o capacitate de 720 t/zi (26% N) sau 625 t/zi (30% N) CAN perlat. Ea a fost construită de societatea Snamprogetti şi include un turn de perlare şi un sistem complet de tratare a efluenţilor.

Fertilizer International, nr. 216. dec. 1985, p. 22.

L.B.

Un complex de îngrăşăminte cu azot va fi construit la Baiji, în Irak, de către societăţile Kellogg Iraq/Hitochi Zosen/Nissho Iwai. Complexul care va intra în funcţiune în anul 1989 va fi construit pentru State Organization of Industrial Design and Construction. Instalaţia pentru producerea amoniacului va avea o capacitate de 272000 t/an N şi va utiliza tehnologia Kellogg, iar instalaţia pentru producerea ureei, cu o capacitate de 258 000 t/an N, va utiliza procedeul pus la punct de Stamicarbon.

Fertilizer International nr. 215. noiemb. 1985, p. 6.

L.B.

În Algeria se va construi un complex de îngrăşăminte la Tebessa. Complexul va cuprinde o instalaţie pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 165 000 t/an P_2O_5, o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 528 000 t/an, şi o instalaţie pentru producerea superfosfatului triplu, cu o capacitate de 129 000 t/an P_2O_5.

Fertilizer International nr. 215. noiemb. 1985, p. 6.

L.B.

Pentru a obţine o economie a consumului de energie şi a reduce astfel preţul de cost, societatea Belledune Fertilizer din Canada va utiliza în instalaţia de la Belledune Point de fabricare a acidului fosforic, procedeul Norsk Hydro cu semihidrant în locul procedeului cu dihidrat. Instalaţia are o capacitate de 136 000 t/an P_2O_5.

Fertilizer International nr. 215, noiemb. 1985, p. 20.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Studiul actual al fabricării alcoolului etilic prin fermentație

Alcoolul etilic obținut prin fermentația zaharurilor și a amidonului este produsul de cel mai mare tonaj din sectorul biosintezei.

Toate procedeele de fabricație utilizate cuprind următoarele faze:

1. Prepararea materiei prime.
2. Hidroliza — în cazul utilizării ca materie primă a amidonului sau a celulozei.
3. Fermentația.
4. Separarea și concentrarea alcoolului.
5. Recuperarea subproduselor.

Deși toate aceste faze sînt cunoscute și practicate de foarte mulți ani, ele nu satisfac întotdeauna exigențele unei industrii moderne, apte să livreze un combustibil ieftin, așa încît, în ultimii ani, pe plan mondial, s-au inițiat acțiuni ample de cercetare pentru îmbunătățirea lor.

Prepararea materiei prime este o fază care se aplică la toate materiile prime din care se poate obține alcool.

Pentru materiile prime solubile în apă, această fază constă din diluarea materiei prime, filtrarea ei și ajustarea *p*H-ului sau a temperaturii. În cazul utilizării melasei ca materie primă, aceasta necesită o pregătire mai laborioasă, întrucît conține cantități relativ mari de substanțe nefermentescibile. Cerealele constituie o materie primă ideală pentru fabricarea alcoolului etilic în zonele cu climă temperată. Pregătirea acestora, după o prealabilă curățire, se face prin unul din următoarele procedee: măcinare umedă; măcinare uscată sau măcinare integrală, în care boabele sînt sfărîmate în mori cu tambur sau pulverizate în mori cu ciocane și amestecate cu apă pentru formarea unui șlam, supus apoi hidrolizei. Măcinarea umedă este metoda cea mai răspîndită la fabricarea alcoolului etilic din cereale, în S.U.A. Atît grăunțele, cît și fragmentele acestora sînt prelucrate sub formă de șlam, suferind reduceri succesive de mărime, urmate de separări pentru recuperarea în formă purificată a produselor solubile, a uleiului din germeni (în stare brută), a turtelor de germeni și a proteinelor. Subprodusele sînt folosite ca adaosuri la hrana animalelor, iar șlamul de amidon este supus hidrolizei.

Procedeul de măcinare uscată constă dintr-o succesiune de separări pentru a separa grăunțele în cele trei componente principale, și anume: fracțiunea de germeni, conținînd ulei, tărîța bogată în materii celulozice și miezul propriu-zis. Hidroliza amidonului la scară industrială se face cu ajutorul acizilor, al acizilor și al unei enzime, sau a două enzime pentru obținerea siropului de glucoză. Șlamul de amidon, înainte de a fi supus hidrolizei, trebuie încălzit la fierbere pentru solubilizarea amidonului și scăderea vîscozității soluției. Temperatura de lucru depinde de natura materiei prime, fiind, în general, mai mică în cazul folosirii cartofilor, decît în cazul cerealelor.

După răcirea soluției, moleculele mai mari tind să formeze asociații inter- și intramoleculare, care nu sînt sensibile la atacul enzimelor uzuale de zaharificare. De aceea, este foarte importantă asigurarea gelifierii amidonului în timpul încălzirii și reducerea gradului de polimerizare. Depășirea acestor dificultăți se realizează, fie prin hidroliză acidă, fie prin folosirea alfaamilazei ca primă enzimă de zaharificare. Solubilizarea amidonului cu ajutorul alfaamilazei prezintă și ea dificultăți, întrucît activitatea acesteia se reduce sensibil cu creșterea temperaturii. Ca urmare, s-au introdus tehnici combinate, una din acestea, constînd din adaosul unor ioni de calciu pentru stabilizarea enzimei, din corectarea *p*H-ului la 6—6,5 și din adăugarea numai a unei părți din cantitatea totală de enzimă folosită, urmată de încălzirea soluției la temperatura de 105°C prin injecție de abur, timp de 10 min. după care soluția se încălzește la 140°C și se menține timp de 2 min și apoi se răcește la 90°C cu recuperarea căldurii. În continuare, soluția se răcește la 60—65°C, temperatură la care, pentru continuarea hidrolizei, se introduce glucoamilază (amiloglucoxidază), la *p*H 4—4,5. Pentru obținerea unor randamente optime această fază a zaharificării durează 72 h.

În prezent, se folosesc și procedee în care faza de zaharificare este scurtată sau eliminată complet ca fază distinctă (în cazul procedeelor de zaharificare și fermentație simultane), în care zaharificarea are loc în fermentatoare, unde pe măsura formării glucozei aceasta este transformată cu ajutorul unei drojdii în alcool etilic și bioxid de carbon. În aceste condiții, în fermentator, unde temperatura de lucru este de circa 30°C, activitatea enzimei destinate zaharificării scade, dar continuă transformarea glucozei (rezultată prin zaharificarea amidonului) în alcool, ceea ce compensează acest neajuns.

Multe instalații folosesc un proces combinat, în care zaharificarea are loc timp de cîteva ore la temperatura de 60°C, pînă cînd hidroliza se oprește. Soluția este apoi diluată și răcită și trimisă la fermentație, unde i se adaugă drojdie. Fermentația pornește repede, dar, după ce glucoza este fermentată, se procedează ca și în procedeele de zaharificare și fermentație simultană (SSF).

Este posibil ca zaharificarea, respectiv, hidroliza amidonului să decurgă în lipsa enzimelor, însă în prezența unui acid, dar aceste metode tradiționale încep să fie abandonate, datorită cantităților mari de substanțe nefermentescibile ce rezultă prin hidroliză acidă, care duc, în mod inerent, la randamente reduse de alcool.

Totuși, un nou procedeu de hidroliză acidă a fost pus la punct recent.

Aceasta asigură randamente mari la fermentație, ca urmare a reciclării zaharurilor nefermentescibile și a supunerii acestora unei noi hidrolize.

Dacă în acest procedeu materia primă este amidonul, zaharurile nefermentate sau un amestec al acestora, acesta este convertit în echivalentul de glucoză, cu un randament de 93%, în numai 3 min.

Echilibrul compoziției zaharurilor prin acest procedeu este de 87—88% glucoză, 11—12% dimeri, 1% trimeri. În funcție de condițiile de fermentație glucoza și o parte din maltoză sînt fermentate într-o perioadă de 6—15 h.

Cînd soluția de zaharuri nefermentate este folosită la diluarea amidonului proaspăt, compoziția hidrolizatului este aceeași.

Această metodă nu duce la pierderi de hidrați de carbon mai mari decît oricare din metodele enzimatice cunoscute, consumă mai puțin catalizatori scumpi, necesită mai puține tancuri de hidroliză și mai puțin timp.

În procedeele uzuale, după ce materia primă a fost preparată și hidrolizată, este supusă fermentației. Procesele de fermentație au fost puse la punct de-a lungul multor secole, dar ele nu servesc obținerii alcoolului etilic în cantități mari și la costuri reduse care să permită ca aceasta să poată fi utilizat drept biocombustibil.

De aceea, în ultimii ani, cercetările în acest domeniu sau axat pe minimalizarea investițiilor și a costurilor alcoolului produs și pe maximalizarea vitezei de fermentație și a randamentului în acool. Din experiența acumulată, a rezultat că o folosire incorectă a instalațiilor poate reduce cu ușurință randamentul în acool etilic cu pînă la 20%; cauzele posibile ale acestor scăderi de randament pot fi următoarele:

— pierderi la dispersia hidraților de carbon;
— o zaharificare incompletă a amidonului;
— abateri de la condițiile optime de dezvoltare a drojdiei și de la întreținerea celulelor;
— apariția unor procese secundare de fermentație, care nu duc la etanol ci și la alte produse, respectiv, consumarea de hidrați de carbon în alte scopuri decît pentru etanol. Într-o fermentație normală, se folosește o drojdie selecționată și o soluție de zaharuri într-un fermentator echipat cu schimbătoare de căldură, care să preia căldura degajată în timpul fermentației. Pe măsura formării etanolului și a bioxidului de carbon pe parcursul fermentației, bioxidul de carbon se degajă iar concentrația în alcool crește în masa de fermentație. În acest timp, unele celule de drojdie mor, în timp ce altele se dezvoltă, în funcție de activitatea biologică a drojdiei însăși. Pe de altă parte, drojdia transformă azotul (atît cel adăugat ca element nutritiv pentru aceasta, cît și

cel existent în proteinele din celulă) în proteină, consumînd pînă la 6% din cantitatea de zaharuri supusă fermentației, cantitate care nu se transformă în alcool etilic.

De asemenea, trebuie subliniat faptul că drojdia, în timpul procesului de fermentație, produce și alți compuși organici în afara alcoolului etilic și a bioxidului de carbon, cel mai important dintre aceștia fiind glicerina, care în condiții normale rezultă în proporție de 7—8% față de etanol. Aceste pierderi în randamentul de etanol pot fi și mai mari dacă se permite *p*H-ului să crească în timpul procesului, sau dacă în soluție sînt prezenți ioni de bisulfit.

În paralel cu aceasta, în timpul fermentației se produc cantități importante de acizi organici, acetaldehidă, precum și alți compuși care se vor separa din uleiul de fuzel, pierderi mari de alcool intervin atunci cînd masa de fermentație este infectată cu bacterii care duc la formarea altor produse decît alcoolul din zaharurile supuse fermentației.

Din aceste motive, instalațiile de fermentație trebuie astfel concepute și exploatate încît să se mențină drojdia în condiții optime de activitate, evitînd orice creștere excesivă, în paralel cu evitarea oricărei contaminări a masei de fermentație cu bacterii din flora spontană. În ceea ce privește drojdia folosită *(Saccharomyces cerevisiae)* ea trebuie astfel selecționată încît să se dezvolte în condiții optime în utilajele și condițiile de lucru determinate pentru fermentație.

De cea mai mare importanță printre calitățile unei drojdii bune este toleranța ei la concentrați mari de alcool etilic și de zaharuri.

Întrucît procesul de fermentație este exoterm, substratul trebuie răcit, și în instalațiile industriale mari, operația de răcire devine o operație foarte importantă și costisitoare. S-au efectuat numeroase cercetări pe linia găsirii sau obținerii prin manevre genetice a unor drojdii apte să lucreze la temperaturi mai ridicate, dar rezultatele obținute pînă acum nu au permis utilizarea acestora în fermentațiile industriale.

În instalațiile de alcool etilic uzuale fiecare, fermentator este inoculat cu drojdie proaspătă, care a fost crescută separat, fie de către producătorii de drojdie, fie de către fabricanții de alcool, în instalații speciale pentru cultivarea drojdiei. În ultimul caz, de la cîteva celule izolate în laborator se fac culturi succesive, care durează circa 100 h, pînă se ajunge la o cantitate de drojdie echivalentă cu 2—10% din volumul fermentatorului industrial în care aceasta se introduce. Apoi urmează o perioadă de creștere a drojdiei cu o viteză exponențială, după care, în condiții anaerobice, creșterea se oprește vizibil și o dată cu aceasta începe producția alcoolului. La sfîrșitul unei fermentații, numărul celulelor de drojdie a crescut de treizeci de ori în raport cu cele inițiale.

După terminarea fermentației, alcoolul etilic este separat prin stripare la temperaturi ridicate, temperaturi la care drojdia rămasă moare așa încît pentru o nouă fermentație este necesară o nouă populație de drojdie proaspătă.

Tehnologiile de reciclare a drojdiei au fost puse la punct de mai mulți ani și folosesc ca materii prime zahărul. În aceste procedee, după terminarea fermentației, drojdia este concentrată sub formă de pastă, conținînd 20% drojdie s.u. cu ajutorul unor centrifuge cu duze. Pasta obținută este acidulată pentru eliminarea bacteriilor, aerată și reintrodusă în fermentatoare.

Principalele avantaje ale acestor procedee sînt următoarele:

— drojdia este adaptată substratului, eliminîndu-se perioada de inactivitate relativă;

— folosindu-se cantități mari de drojdie în fermentator, aceasta determină o întîrziere a creșterii lor în continuare în fermentator;

— cantitățile mari de drojdie existente în fermentator previn apariția infecțiilor bacteriene;

— creșterea numărului de celule de drojdie fiind minimă, se reduce pierderea de zaharuri și de azot;

— se reduc instalațiile de cultivarea drojdiei, acestea fiind înlocuite cu instalații de separare și reciclare a drojdiei.

Aceste metode sînt folosite, în prezent, la un număr important de fabrici de alcool din cereale în S.U.A. Se fac cercetări susținute în vederea înlocuirii separării drojdiei prin centrifugare (costisitoare) prin separarea acesteia cu agenți speciali de floculare, care formează agregate ce pot fi ușor separate prin decantare în vasele de depozitare amplasate între fermentatoare și instalația de distilare a alcoolului etilic.

În Japonia, se utilizează drojdii imobilizate în straturi fixe, care permit o fermentație continuă în condiții complet etanșe și sterile, cu pierderi minime de hidrați de carbon, situație în care reproducerea celulelor de drojdie este limitată la necesitățile procesului.

În S.U.A. și Australia, s-a trecut la utilizarea bacteriei *Zymomonas mobilis* în locul drojdiei.

Studiile privind influența diferiților parametri asupra randamentului în alcool a dus la concluzia că aceasta crește cu creșterea concentrației drojdiei și a elementelor nutritive și cu scăderea concentrației zaharurilor în mediul de cultură.

Procedeele industriale de fermentație pentru obținerea alcoolului ce urmează a fi utilizate drept combustibil se pot grupa în trei categorii:

1. Fermentatoare individuale (discontinue);
2. Fermentatoare operînd în serie (în cascadă);
3. Fermentatoare individuale, în proces continuu;

În fermentatoarele individuale, substratul și drojdia sînt introduse în fermentator împreună cu elementele nutritive necesare (și enzime, la nevoie).

Fermentația începe lent, apoi decurge rapid și se termină după 50—60 h.

După fiecare fermentație, fermentatorul este spălat, sterilizat chimic și apoi reîncărcat pentru o nouă fermentație. Timpul consumat cu curățirea și umplerea fermentatorului reduce practic volumul acestuia cu 20% (ca utilitate).

Fermentatoarele sînt adesea echipate cu instalații de admisie a aerului comprimat și cu echipamente de răcire cu apă pentru preluarea căldurii de reacție. Recircularea masei de fermentație între fermentator și schimbătorul de căldură, contribuie și la o mai bună omogenizare a masei și la o ușurare a degajării bioxidului de carbon, care este trecut printr-un scruber pentru a recupera vaporii de alcool antrenați (aceștia pot atinge 1% din cantitatea de alcool rezultată din fermentație).

În cazul fermentației în cascadă, substratul este introdus cu debit constant în primul fermentator și evacuat cu debit constant, din ultimul. Acest procedeu implică mai puțină manoperă, reduce timpul afectat curățirii și umplerii fermentatoarelor și împiedică infectarea substratului cu bacterii. Desigur, în instalațiile industriale s-au adus o serie de îmbunătățiri acestor procedee, ca, de exemplu, începerea fermentației cu o soluție mai diluată de zaharuri și adăugarea ulterioară a unei soluții mai concentrate, după ce fermentația a început.

Cele mai mari eforturi de perfecționare s-au depus la procesele de fermentație continuă în fermentatoare cilindrice verticale, echipate cu dispozitive de amestecare. În aceste fermentatoare, se urmărește menținerea unei concentrații mari de drojdii (prin recirculare) și a unei concentrații reduse de zaharuri. Procedeele de fermentație continuă sînt avantajoase cînd substratul conține numai zaharuri fermentescibile. Reciclarea drojdiilor s-a dovedit a fi avantajoasă în toate aceste procedee, cu condiția ca substratul să nu conțină materiale insolubile, care se pot acumula în drojdie în timpul centrifugării. În acest sens, se obțin rezultate bune la fermentarea siropurilor de zahăr, a melasei și a hidrolizatelor limpezi de amidon, dar nu se obțin rezultate bune la fermentația cerealelor, cînd acestea sînt măcinate integral.

La fermentația melasei, s-a experimentat un fermentator unic pentru fermentație continuă, care funcționează cu soluție diluată de zaharuri (1—3 g/l) rezultînd în masă alcoolul etilic la diluație mare (4%). El este alimentat și descărcat continuu, masa de fermentație evacuată fiind trecută continuu prin separatoare centrifugale, de unde drojdia este reciclată continuu iar filtratul este trimis la coloanele de separare a alcoolului.

Condițiile de lucru folosite permit o fermentație rapidă și completă, dar diluațiile mari la care se lucrează implică volume mari de utilaje (investiții mai costisitoare).

Concentrarea alcoolului brut se face în mai multe etape, prima constînd din obținerea unui alcool de 50—70%. Pentru reducerea consumului de abur, în ultimii ani, în fabricația alcoolului etilic s-au introdus metodele de distilare folosite în industria petrochimică, folosind un circuit de patru coloane cu recuperarea maximală a căldurii latente a vaporilor separați din fiecare coloană și reutilizarea ei, în treapta următoare.

Ca urmare a introducerii acestor metode, consumul de abur/l de alcool a ajuns la 0,95 kg.

În instalaţiile moderne de fabricare a alcoolului etilic, toate subprodusele se valorifică. Astfel, cenuşa rămasă din arderea deşeurilor de la fermentaţia melasei se valorifică sub formă de săruri de potasiu, pentru agricultură.

În cazul folosirii cerealelor ca materie primă (care conţin în medie 72% amidon, 10% proteine, 4,5% ulei şi 13,5% celuloze, pentozani, zaharuri, cenuşă, precum şi alţi componenţi), materialele nefermentate sînt recuperate, uscate şi folosite (avînd minimum 27% proteine) ca adaosuri furajere. În cazul procedeelor de măcinare umedă se recuperează uleiul din germeni şi glutenul.

Bioxidul de carbon rezultat de la fermentaţie este recuperat în toate cazurile şi valorificat. Valorificarea superioară a tuturor subproduselor duce la reducerea costului alcoolului etilic rezultat.

Costurile alcoolului etilic variază în funcţie de amplasament, de costul utilităţilor şi al materiei prime folosite şi de capacitatea de producţie a instalaţiei.

În preţuri 1984, costul alcoolului creşte cu circa 0,12 $/l dacă instalaţia are o capacitate de producţie de 38 mil. l/an, în comparaţie cu cel realizat într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de zece ori mai mare.

La o aceeaşi capacitate de producţie (190 mil.l/an) considerînd că toate subprodusele sînt valorificate integral, costul galonului de alcool revine la 1,33 $ în cazul măcinării integrale a cerealelor şi la numai 1,07% în cazul folosirii procedeului de măcinare umedă. Dacă instalaţia are o capacitate de producţie dublă, costul alcoolului se reduce la 0,97 $/gal, care, în comparaţie cu preţul alcoolului din anul 1984 de 1,65 $/gal, apare foarte avantajos. În schimb, dacă instalaţia ar avea o capacitate de producţie de numai 38 mil. l/an şi ar folosi procedeul de măcinare integrală a cerealelor, costul alcoolului ar reveni la 1,77 $/gal, deci peste preţul de vînzare practicat.

Din prezentarea acestor date, rezultă că, în afara perfecţionărilor obligatorii ce sînt necesare separării alcoolului prin distilare pentru a reduce consumul de abur la sub 1 kg/l de alcool, o influenţă importantă în costul acestora o are şi procedeul ales pentru pregătirea materiei prime, procedeul de măcinare umedă dovedindu-se a fi cel mai eficient (întrucît permite valorificarea superioară a tuturor subproduselor).

Pînă în prezent, nu s-au epuizat toate posibilităţile de reducere a costurilor, mai ales la fermentaţie, îmbunătăţirea procedeelor de folosire a drojdiei pe suport sau a bacteriilor fiind o importantă sursă de perspectivă pentru scăderea în continuare a costului alcoolului etilic, reducere absolut necesară pentru extinderea utilizării acestuia pe scară mare ca biocombustibil.

Interm. Bio Energy Direct. and Handbook 1984.

M.L.

Utilizarea unor bacterii producătoare de hidrogen la fabricarea biogazului

În cadrul Institutului de Biologie de la Chengdu, de pe lîngă Academia de Ştiinţe a R. P. Chineze, s-a studiat posibilitatea utilizării unor bacterii producătoare de hidrogen în fermentaţia anaerobă a biomasei folosite la obţinerea biogazului. În acest sens, s-au izolat din culturile de bacterii anaerobe utilizate la obţinerea biogazului 51 de tulpini, din care s-a constatat că 24 de tulpini produc prin fermentaţia anaerobă a biomasei hidrogen. Acestea aparţin speciilor *Enterbacteriacee (Eschirichiacoli, Enterobacter* cloacal, *Hafnia alvei, Cirobacter freundii* şi *Serratia marescens)* şi *Bacillaceae (Clostridium acetobutilieum)*.

Bacteriile Enterbacter cloacae, Clostridiuma acetobutilieum şi Serratia marcescens au fost folosite ca agenţi de fermentaţie pe diverse substraturi. Printre produsele de fermentaţie obţinute cu ajutorul acestora, s-a constatat prezenţa hidrogenului, a acizilor carboxilici volatili (în special acizi acetic, propionic şi butiric). Enterobacter cloacae poate fi utilizată pe o gamă largă de substraturi, ca: glucoză, zaharoză xiloză, galactoză, amidon şi acid formic pentru obţinerea hidrogenului. Cele mai mari randamente în hidrogen s-au obţinut folosind glucoză sau fructoză ca unică sursă de carbon.

Clostridium acetobutilicum permite obţinerea unei mari, cantităţi de hidrogen şi de acid butiric folosind ca substrat, amidonul .

În cazul folosirii altor substraturi, ca: lactoza, galactozat, xiloza şi acid piruvic se obţin cantităţi mari de acizi volatili, în principal acid acetic.

În ceea ce priveşte bacteria *Serratia marcescens*, pentru obţinerea hidrogenului este necesară folosirea ca substrat a amidonului, iar dacă se folosesc ca substraturi xiloză, galactoză, amidon şi acid piruvic, se obţin cantităţi mari de acizi. Acidul piruvic este un produs al metabolismului intermediar-bacteriile producătoare de hidrogen transformîndu-l în acid acetic, care, cu ajutorul unor bacterii metanogene, este convertit în metan.

Din cercetările efectuate a rezultat că dacă se folosesc bacterii producătoare de hidrogen în amestec cu o cultură de bacterii metanogene, acestea din urmă folosesc hidrogenul produs de primele pentru a reduce aproape cantitativ bioxidul de carbon rezultat în fermentator, sporind astfel cantitatea de metan rezultată.

În general, biogazul conţine între 60 şi 70% metan, 25—40% bioxid de carbon şi mici cantităţi de hidrogen (care prin metode uzuale nu a fost detectat). Prin culturi mixte de bacterii producătoare de hidrogen şi bacterii metanogene, cantitatea de metan din biogaz sporeşte. Astfel, după 9 zile de fermentaţie folosind astfel de culturi, conţinutul în metan al biogazului a depăşit 90%, ceea ce reprezintă o creştere cu o treime a randamentului de obţinere a metanului din biomasă. Dacă se întrerupe contactul dintre cele două tipuri de bacterii în fermentator, se acumulează mari cantităţi de hidrogen. Astfel, dacă se adaugă în biomasă pulbere de dioscoree în proporţie de 11%, producţia de metan se opreşte şi creşte producţia de hidrogen, care atinge 3 l/l fermentator şi zi. Biogazul produs în aceste condiţii conţine pînă la 50% hidrogen, restul fiind, în principal, bioxidul de carbon.

Rezultatele obţinute de cercetătorii chinezi permit să se întrevadă noi posibilităţi de valorificare superioară a biomasei pe linia biogazului.

Bio Energy Directory andb., 1984

M.L

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul benzofenonelor prin fotoliză-fulger. Utilizînd fotoliza-fulger cu laser, s-au studiat două benzofenone ionice, solubile în apă, care conţin o grupă anionică cuaternară şi un sulfonat. S-au urmărit cineticile de dispariţie şi spectrele stărilor de triplet. De asemenea, au fost determinate constantele de întrerupere prin trietanolamină, izopropanol şi albastru de metilen. Datele prezintă interes datorită faptului că aceste benzofenone sînt utilizate ca iniţiatori pentru polimerizarea fotochimică a acrilaţilor solubili în apă, atît ca soluţii omogene cît şi sub formă de agregate micelare inverse. Marea solubilitate a acestor compuşi în apă permite determinarea dezactivărilor bimoleculare datorate interacţiunilor triplet-triplet (K_{TT}) şi triplet-stare fundamentală (K_{SQ}), cu mai multă precizie decît în cazul benzofenonei însăşi.

LOUGNOT, D. J., JACQUES, P. ş.a., Can. J. Chem., **63**, nr. 11, noiem. 1985, p. 3001—3006.

T.S.

Despre stabilitatea sistemelor multicomponente complexe. Teoria termodinamică a stabilităţii amestecurilor complexe multicomponente a fost adusă într-o formă indicată descrierii compoziţiei prin funcţii de repartiţie continue. În acest scop trebuie pornit de la prevederile privind diferenţiala a doua a entalpiei molare libere. Pentru utilizare în acest caz concret trebuie luată în consideraţie valoarea minimă a acestei diferenţiale, care poate fi determinată cu uşurinţă prin metoda multiplicatorului Lagrange. Metoda este demonstrată pe baza unor exemple. Acest procedeu poate fi generalizat pentru cazul prezenţei suplimentare a unor componente individuale (de exemplu solvenţi) sau a mai multor unităţi de substanţe asemănătoare (de exemplu la descrierea separată a hidrocarburilor parafinice, naftenice şi aromatice în fracţiunile de hidrocarburi). Procedeul poate fi utilizat şi la tratarea discretă a tuturor componentelor, rezultînd astfel în acest scop o alternativă a criteriului tradiţional al determinanţilor.

KEHLEN, H., RÄTZSCH, M. T. şi BERGMANN, J., Z. Chem., **26**, nr. 1, ian. 1986 p. 1—6.

A.W.

Asupra absorbţiei reversibile a gazelor. În lucrare este prezentată o analiză teoretică a influenţei reacţiei chimice reversibile asupra mecanismului absorbţiei gazelor în industrie. S-au constatat că limitele în care diferite mecanisme există depind de constantele de viteză ale reacţiilor chimice. Limita minimă este viteza absorbţiei fizice controlată de rezistenţa la difuziune în faza lichidă, iar limita maximă coincide cu viteza de absorbţie şi este controlată de rezistenţa la difuziune în faza gazoasă.

BOYADYEV, C. B., Hung. J. Ind. Chem., **13**, nr. 2, 1985, p. 163—168.

T.S.

Adsorbţia agenţilor tensioactivi pe cîteva minerale. În vederea utilizării eficiente a agenţilor tensioactivi în procesele de recuperare a petrolului s-a studiat adsorbţia acestor agenţi pe diferite minerale din diferite medii. În acest scop s-au folosit drept compuşi chimici model clorura de cetilpiridină (CCP) ca agent tensioactiv cationic şi un petrol sulfonat TRS-10 şi aerosol OT, ca agenţi tensioactivi anionici, iar ca minerale, carbonatul de calciu, cuarţul şi caolinul. S-a constatat că adsorbţia CCP şi TRS-10 pe $CaCO_3$ şi SiO_2 este scăzută, pe cînd afinitatea la caolin este mare. Rezultatele experimentale pot fi explicate pe baza condiţiilor electrostatice (asociaţia/disociaţia agentului tensioactiv şi condiţiile de suprafaţă ale mineralelor). Acestea pot fi de asemenea aplicate în situaţiile în care se scade polaritatea mediului de adsorbţie (de exemplu apa este înlocuită cu un alcool). S-a arătat că adsorbţia agenţilor tensioactivi în aceste condiţii este scăzută.

SJÖBLOM, J. şi SODERLUND, H., Finn. Chem. Lett., nr. 5, 1985, p. 179—185.

T.S.

Studii hidrodinamice asupra soluţiilor micelare de copolimeri-bloc butadien-stiren în solvenţi selectivi. A fost determinată cu ajutorul spectroscopiei de fotocorelaţie raza hidrodinamică a micelelor de copolimeri-bloc, formate în diferiţi solvenţi selectivi pentru diferite secvenţe. Pentru copolimeri-bloc de tip polistiren-polibutadienă s-a definit domeniul de existenţă a soluţiilor micelare în heptan (solvent selectiv pentru secvenţa polibutadienică) şi în dimetilformamidă (solvent selectiv pentru secvenţa (polistirenică) în funcţie de masa moleculară şi compoziţie. Masa moleculară a micelelor şi numărul de agregate au fost determinate pe baza vîscozităţii intrinsece a copolimerilor şi a rezultatelor de spectroscopie de fotocorelaţie. S-a examinat influenţa temperaturii asupra micelelor şi solubilizarea homopolimerilor în centrul acestora. Caracteristicile micelare ale sistemului au fost studiate prin spectroscopie ^{1}H-RMN la diferite temperaturi.

ORANLI, L., BAHADUR, P. şi RIESS, G., Can. J. Chem., **63**, nr. 10, oct. 1985, p. 2691—2696.

T.S.

Studii cu privire la schimbătorul de ioni din oxid de niobiu (V) hidratat. II. Afinitatea pentru diferiţi cationi. Într-o lucrare anterioară a fost raportată procedura pentru sinteza unui schimbător de ioni din oxid de niobiu (V) hidratat. În prezenta lucrare au fost studiate proprietăţile lui fundamentale ca schimbător de cationi, stoichiometria schimbului cationic şi selectivitatea pentru diferiţi cationi. S-a constatat că ordinele de selectivitate pentru ionii de metale alcaline: $Cs^+ \gg K^+ \gg Li^+$ şi ionii de metale alcalino-pămîntoase: $Ba^{2+} \gg Sr^{2+} \geqslant Ca^{2+} > Mg^{2+}$ sînt similare celor ale răşinilor schimbătoare de ioni puternic acide, în care coeficienţii de selectivitate pentru ionii cu aceeaşi sarcină ionică cresc cu descreşterea razelor ionice hidratate ale cationilor. Aceasta s-ar datora creşterii tăriei interacţiunii electrostatice între cationii hidrataţi şi grupele anionice fixate. Pentru ionii unor metale tranziţionale, coeficienţii de distribuţie sînt în strînsă corelaţie cu primele constante de hidroliză ale cationilor şi/sau primele constante de stabilitate ale acetatocomplecşilor lor. Se consideră că ionii metalelor tranziţionale sînt adsorbite pe schimbătorul de ioni printr-o legătură parţial covalentă şi nu printr-o legătură pur ionică. Se discută selectivitatea schimbătorului de ioni pentru cationi în concentraţii de urme.

INOUE, Y., YAMAZAKI, H., OKADA, K. şi MORITA, K., Bul. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 2955—2959.

E.B.

Comportarea polarografică a unor azoderivaţi. S-au făcut investigaţii asupra mecanismului de reducere polarografică a azoderivaţilor în diferite sisteme tampon cu *p*H-ul variind în domeniul 2—12 şi la temperatura constantă de 25°C. În cele mai multe cazuri s-au evaluat două relaţii $E_{1/2}-pH$. S-a observat comportarea reducerii controlate de difuziune. Produsele de reacţie obţinuţi în domeniul acid diferă de cele din domeniul alcalin. Mecanismele de reacţie propuse lămuresc formarea produselor cu consum de electroni.

GUPTA, P. N. şi RAINA, A., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 5, mai 1985, p. 363—366.

T.S.

Cinetica procesului de policondensare şi de gelifiere în soluţiile acizilor silicici. Se prezintă rezultatele cercetărilor privind cinetica procesului de policondensare şi gelifiere în soluţiile apoase ale acizilor silicici, obţinuţi din soluţii de silicat de sodiu prin schimb ionic. Pentru întîia dată s-a pus în evidenţă experimental existenţa fazei de policondensare omogenă, cuprinzînd faza de formare a germenilor şi creşterea acestora, printr-un proces de condensare moleculară şi de recondensare. Au fost stabilite legile cinetice ale procesului de policondensare şi s-a precizat că acesta are

loc în domeniul de difuziune cinetică. S-a stabilit dependența procesului de policondensare de *p*H-ul mediului.

SABANOVA, N. A. și FROLOV, I. G., Izv. Vïsših Ucebn. Zavadenii, Him. Him. Tehnol., **28**, nr. 11, noiem. 1985, p. 3—17.

G.G.

Un model cinetic al catalizei omogene pentru dimerizarea acetaldehidei după Tischenko. Chimia procesului de obținere de acetat de etil prin dimerizarea acetaldehidei se bazează pe reacția Tischenko, bine cunoscută ca metodă preparativă pentru o varietate de esteri. Dintre cloralcoxizii de aluminiu, catalizatorii preferențiali pentru această reacție, au fost selectați etoxiderivații, preparați prin reacția dintre strunjitură de aluminiu și etanol și $AlCl_3$, în soluție de acetat de etil; pentru completarea reacției se adaugă puțin oxid de zinc. Rezultă un amestec de alcoxizi de aluminiu oligomeri, cu diferite mase moleculare, a căror compoziție corespunde aproximativ formulei $Al(OEt)_{2,5}(OH)_{0,1}Cl_{0,4}\cdot(ZnO)_{0,2}$. Sînt discutate distribuția oligomerilor la echilibru, cinetica fragmentării și procesul de dimerizare a acetaldehidei pe centrele active. Pe această bază a fost stabilit un model cinetic care cuprinde un număr limitat de parametri; el este în bună concordanță cu rezultatele experimentale. Acest model se referă la sistemul acetaldehida și acetatul de etil, cu un catalizator Tischenko oligomeric; etanolul poate fi prezent ca al treilea ligand.

GREGORIO, G., CAVALIERI D'ORO, P. și ANDRICH, G., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 10, oct. 1985, p. 542—548.

E.B.

Aparatură pentru determinarea selectivă a suprafeței active a catalizatorilor pe bază de oxizi metalici depuși pe suport. A fost elaborată o metodă pentru determinarea suprafeței active a oxizilor metalici în sisteme catalitice complexe (oxizi metalici pe suport inert, amestecuri de oxizi metalici, catalizatori granulați conținînd un liant ș.a.). Valoarea suprafeței active se determină pe baza cineticii procesului de reducere a oxidului metalic (sau a oxizilor metalici) cu ajutorul unui reducător gazos. Se dă schema detaliată a aparaturii utilizate și se prezintă rezultatele experimentale obținute la determinarea suprafeței active a unor catalizatori pe bază de CuO și Co_3O_4.

MEHANDJIEV, D., DIAKOVA, B. și DIMITROVA, P., Him. Ind. (Sofia), nr. 6, iun. 1985, p. 258—261.

G.G.

Noi procese ce folosesc catalizatori bifuncționali. Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni în procese catalitice eterogene a devenit frecventă. Recent s-a descoperit că prin doparea cu un metal nobil a unor rășini schimbătoare de ioni, acestea dobîndesc proprietățile unui catalizator bifuncțional, favorizînd atît procesele ce au loc în prezența protonilor cît și hidrogenarea. Este exemplificată utilizarea avantajoasă drept catalizatori a unor rășini sulfonice ce conțin paladiu în procesele de obținere a metil-terț.-butiletenului și metil-terț.-amileterului prin eterificare cu metanol a fracțiunilor C_4 și, respectiv, C_5 din procesele de cracare. Un alt exemplu îl constituie obținerea, într-o singură etapă, a metilizobutilcetonei din acetonă. Aceasta presupune desfășurarea simultană a reacțiilor de condensare, deshidratare și hidrogenare.

LANGE, P. M., MARTINOLA, F. și OECKL, S., Hydroc. Process., **64**, nr. 12, dec. 1985, p. 51—52.

T.S.

Cercetarea compoziției fazice a catalizatorilor epuizați și pasivați folosiți în sinteza amoniacului. Folosind metodele spectrală, Roentgen și de analiză chimică, s-au cercetat probe de catalizator epuizat și pasivat, prelevate din diferite zone ale stratului de catalizator din coloanele pentru sinteza amoniacului. Probele conțin magnetit și α-fier. S-a stabilit că conținutul de fier metalic din stratul de catalizator scade pe măsura creșterii adîncimii stratului, în sensul de deplasare a fluxului de gaze. Explicația fenomenului este legată de oxidarea mai avansată a catalizatorului dezactivat în decursul procesului de pasivare al acestuia.

PEEV, T., Him. Ind. (Sofia), nr. 6, ian. 1985, p. 250—251.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Un nou reactiv pentru determinarea fotometrică a nichelului-4-(5-nitrotiazolil-2-azo)resorcina. În mod uzual, pentru determinarea fotometrică a nichelului se utilizează dioximele și, mai rar, monoximele. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare fotometrică a nichelului, bazată pe reacția de complexare a ionilor nichel cu 4-(5-nitrotiazolil-2-azo)resorcina, la un raport Ni: reactiv de complexare = 2:1, la *p*H = H—6. Maximum de absorbție are loc la $\lambda = 540$ nm. Noua metodă a fost verificată pentru determinarea nichelului din oțeluri aliate, electroliți și ape reziduale.

ALIHODJAEV, A. H., PAPANDJANOV, D. N. și INSUPOV, M. I., J. Analit. Him. ,**40**, nr. 11, noiem. 1985, p. 2021—2024.

G.G.

Utilizarea electrozilor ion-selectivi pentru determinarea unor substanțe medicamentoase de tip aminic, prin titrare cu o soluție de tetrafenilborat de sodiu. Autorii au determinat substanțe medicamentoase N-bazice, solubile în apă, cu molecula mare, prin titrare directă cu o soluție de tetrafenilborat de sodiu. Pentru indicarea potențiometrică a punctului final al titrării, cu precipitare, ei au folosit un electrod selectiv la ioni de potasiu (sau sensibil la ioni de fluoroborat). Titrările au fost efectuate în mediu slab acid, atît în cazul materiilor prime, cît și al comprimatelor. Substanțele active ale comprimatelor studiate pot fi determinate fără o separare prealabilă, în prezența excipienților. Metoda recomandată este rapidă, precisă și indicată pentru determinări de rutină. Devierea relativă la această metodă este inferioară de 2%, chiar în cazul comprimatelor.

CSÓTI-GASKÓ, B., BAGÓ, GY. și MILCH, GY., Magy. Kém. Lapja **40**, nr. 11, noiem. 1985 p. 495—499.

A.W.

Determinarea fosforului în oțeluri și aliaje de cupru. Au fost studiate liniile de emisie la 213,618 214,914 și 253,565 nm pentru a evalua posibilitatea de determinare a concentrației de fosfor în probe din oțel și aliaje de cupru prin spectrometrie de emisie atomică în curent direct de plasmă. S-au analizat efectele de interferență ale cuprului și fierului asupra determinărilor fosforului pe domeniul de concentrație în cupru și fier 0—100 mg/l și, respectiv, 0—7500 mg/l. S-au evaluat efectele de matrice ale sodiului, potasiului, calciului, magneziului, aluminiului, și siliciului pe intervalul de concentrație 0—1000 mg/l la linia fosforului de 213,618 nm. Fosforul poate fi determinat în probe de oțel și aliaje de cupru utilizînd liniile fosforului la 214,914 și respectiv, 253,565 nm. Metoda a fost testată pe patru probe de oțel standard și trei probe de aliaj de cupru standard.

ANTTILA, R. și LAJUNEN, L. H., J. Finn, Chem. Lett., nr. 5, 1985, p. 186—189.

T.S.

Determinarea urmelor de indiu în staniul de mare puritate prin metoda de ionizare atomică cu laser. În vederea determinării unor cantități de staniu de ordinul 10^{-8} %, a fost elaborată o nouă metodă analitică cantitativă, bazată pe excitarea selectivă a atomilor de indiu în flacără de oxigen-aer cu radiația laser. Se prezintă schema spectrometrului de absorbție atomică, adaptată adecvat necesităților metodei. Noua metodă se caracterizează printr-o foarte mare sensibilitate, iar prezența unor cantități mari de staniu nu deranjează determinarea.

BÎKOV, I. B., CEKALIN, N. V. și TIHOMIROVA, E. I., J. Analit. Him, **40**, nr. 11, noiem. 1985, p. 1991—1997.

G.G.

Studiul relațiilor dintre structura chimică și parametrii de retenție din cromatografia de lichide de înaltă presiune, cu ajutorul calculatorului Apple II. Autorii au căutat relații generalizabile între datele de retenție din cromatografia de lichide de înaltă presiune, cu fază inversă, și coeficienții de repartiție, în cazul unor compuși de tipuri structurale diferite. Ei au găsit o relație lineară între concentrația în acetonitril a fazei mobile și proprietățile de retenție (valori log*k'*). Cu ajutorul parametrilor obținuți, ei au calculat

acea compoziţie de fază mobilă (raportul acetonitril-apă), cu care se poate modela cel mai bine sistemul de repartiţie apă-octanol. Metoda prezentată se pretează la caracterizarea unui sistem de repartiţie arbitrar sau chiar direct a unor procese de repatiţie biologice, pe baza dătelor cromatografice de retenţie.

VALKO, K. şi CSONKA, G., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 12 dec. 1985, p. 512—517.

A.W.

Sistem hardware adaptabil la microcalculatoarele pe bază Z-80 şi utilizarea lui în analitică. I. Construcţia hardware a sistemului. Autorii au elaborat un sistem de colectare de date adaptabil la microcalculatoare pe bază de microprocesor Z-80, care se pretează la rezolvarea problemelor de prelucrare a datelor intervenite în practica de chimie analitică şi de eventuale comenzi. Sistemul a fost adaptat la calculatorul aparatului Sinclair Research Ltd ZX Spectrum. II. Potenţiometrie directă, titrare potenţiometrică. Autorii au construit un sistem potenţiometric automat comandat de un microcalculator ieftin (ZX Spectrum). Ei au realizat dispozitivul "interface" necesar pentru cuplarea calculatorului cu instrumentele. Au elaborat în limbaj Pascal două programe diferite, care pot fi utilizate cu uşurinţă, sînt rapide şi oferă multiple posibilităţi. Cu ajutorul unuia din programe se pot efectua titrări potenţiometrice automate. Prelucrarea datelor face posibilă o derivare de mare precizie, cu ajutorul unei funcţii pline de netezire. Prin intermediul celuilalt program se poate efectua realizarea automată a metodelor potenţiometrice aditive. În continuare, setul de programe bazat pe metoda Gauss-Newton-Marquard şi efectuînd regresii nelineare permite prelucrarea datelor experimentale.

DARUHÁZI, L. şi HÁZI, J., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 12, dec. 1985, p. 521—523; 524—529.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Rugina verde II purtătoare de Zn^{II} şi transformarea ei spontană în ferit purtător de Zn^{II}, în soluţie apoasă. Într-o lucrare anterioară, autorul a examinat sinteza ruginei verzi II pure avînd o compoziţie chimică $(Fe^{3+})_1(Fe^{2+})_2(SO_4^{2-})(OH)_{5-2n}(O^{2-})_n$. Compusul se obţine sub formă de precipitat dintr-o soluţie conţinînd Fe^{II} şi ioni sulfat, prin oxidare la aer la pH = 6,8 şi 25°C. În prezenta lucrare a fost studiată reacţia de coprecipitare a ionilor Zn^{II} în rugina verde II, adică formarea ruginei verzi II purtătoare de Zn^{II}, din soluţii conţinînd ioni Fe^{II}, Zn^{II} şi SO_4^{2-} oxidate cu un amestec de aer şi oxigen, la pH = 6,7 şi 25°C. Este un precipitat cristalin, uniform, de compoziţie $(Zn^{2+})_x(Fe^{2+})_{2-x}(Fe^{3-})(SO_4^{2})(OH^{-})_5$. Raportul molar Zn^{II}/Fe^{II} în rugina verde II purtătoare de Zn^{II} creşte liniar cu creşterea raportului molar Zn^{II}/Fe^{II} din soluţia de reacţie. Coeficientul de distribuţie a Zn^{II} între faza solidă (precipitatul) şi faza lichidă (soluţia) este de 3,3 ori mai mare decît cel al Fe^{II} (considerînd că substanţele sînt distribuite între cele două faze fără să aibă loc reacţii chimice). Este descrisă de asemenea transformarea spontană a ruginii verzi II purtătoare de Zn^{II} în ferit purtător de Zn^{II}, în atmosferă de azot, la 70°C. Conţinutul de Zn^{II} din ferite creşte cu creşterea acestuia în rugina verde II purtătoare de Zn^{II}. Se consideră că în timpul reacţiei de transformare spontană, ionii Zn^{2+} din rugina verde II purtătoare de Zn^{II} sînt încorporaţi în ferite.

TAMAURA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 2951—2954.

E.B.

Cercetarea structurii aluminatului de sodiu prin metoda spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară. Legat de marea diversificare a utilizării aluminatului de sodiu, s-a efectuat studiul spectrelor RMN al unor mostre solide de aluminat de sodiu. S-a stabilit că grupele protonice din compoziţia aluminatului de sodiu solid se află predominant sub formă de grupe hidroxil. În precipitatele de aluminat de sodiu hidratat predomină compusul $Na_2(HO)_3AlOAl(OH)_3$, alături de fazele NaOH şi $NaAl(OH)_4$. Aluminatul de sodiu anhidru este un cub cu feţe centrate, avînd valoarea parametrului de bază a_0 = 0,586 nm.

RAIZMAN, V. L., VLASENKO, I. K., GABUDA, S. P. şi PANICI, A. M., Izv. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 12, dec. 1985, p. 2065—2068.

G.G.

Studiul interacţiunii acid boric—uree în soluţie apoasă. Autorii au studiat interacţiunea dintre acidul boric şi uree în soluţie apoasă. Atît prin determinări ale echilibrului de dizolvare, cît şi prin spectroscopie în IR, ei au găsit în mod concordant că, la pH = 4,24, se formează un complex cu raportul molar dintre acidul boric şi uree de 1:1. Constanta de stabilitate a complexului definită prin ecuaţia $K = \frac{[H_3BO_3 \cdot NH_2CONH_2]}{[H_3BO_3] \cdot [NH_2CONH_2]}$ este la 25°C de 0,057 mol. dm^{-3}. În mediu neutru, creşterea considerabilă a solubilităţii acidului boric a fost interpretată de autori prin interacţiunea dintre uree şi diferiţi poliboraţi.

ORSZÁGH, I., BECK, M. şi HOLLY, S., Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 11, noiem. 1985 p. 494—498.

A.W.

Oxidarea cărbunilor în faze lichide. VII. Oxidarea unor compuşi-model de cărbuni conţinînd oxigen prin oxidare în soluţii concentrate de hidroxid de sodiu. A fost studiat mecanismul de formare a acidului oxalic, cu randamente ridicate, în timpul oxidării unor cărbuni de către O_2, în soluţii concentrate de NaOH, folosindu-se în acest scop 26 de compuşi-model conţinînd oxigen. Compuşii-model au fost: acizi carboxilici alifatici, compuşi aromatici, ca de exemplu fenoli şi acizi carboxilici; compuşi aliciclici sau eterociclici. S-a lucrat în autoclavă, unde un amestec format din 0,02 mol compus-model, 4—60 g NaOH şi 50 g H_2O a fost oxidat la 523 K şi P_{O_2} = 5 MPa timp de 120 min. S-a urmărit şi influenţa concentraţiei de NaOH asupra oxidării acidului acetic, acidului hidroxiacetic, 1,2-benzendiolului şi acidului 4-hidroxicinamic. S-a constatat că acidul acetic rezultă din fenoli în decurs de 15 min şi este oxidat selectiv la acid oxalic. La majoritatea compuşilor-model, raportul dintre randamentul în acid oxalic (%) şi randamentul în CO_2 (%) a fost mai mare decît 1. Aceste fenomene sînt similare celor observate la oxidarea unor cărbuni în aceleaşi condiţii. De asemenea, ca şi la oxidarea cărbunilor, vitezele de reacţie, randamentele în acid oxalic şi raporturile dintre randamente cresc rapid cu creşterea concentraţiei de NaOH. Se discută mecanismul de formare a acidului oxalic şi dioxidului de carbon din acid acetic.

FURUYA, H., UWABE, R., SUTOH, N., OKUWAKI, A., AMANE, A. şi OKABE ,T., Bull. Chem. Soc. Jpn, **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 3016—3020.

E.B.

Cercetări spectrofotometrice şi polarimetrice cu privire la formarea de complex între Cu(II) şi ciclodextrine într-o soluţie alcalină. În lucrări anterioare s-a arătat că cupru (II) formează complecşi cu ciclodextrine (CD) în soluţii alcaline, şi anume un complex 1:1 (CuCD) şi un complex 2:1 (Cu_2CD), mai ales cînd concentraţia de CD este mult mai mare decît concentraţia de Cu(II). În prezenta lucrare se examinează complexarea Cu(II) cu CD în detaliu, prin spectrofotometrie şi polarimetrie. S-a stabilit ca valoarea constantei reacţiei de disproporţionare a Cuα-CD în $Cu_2\alpha$-CD şi α-CD este circa 17, în 1,0 mol dm^{-3} NaOH, la 25°C, această valoare descrescînd la creşterea concentraţiei de NaOH. Pentru obţinerea unor informaţii cu privire la stabilitatea termodinamica a Cu_2CD a fost cercetată şi reacţia de schimb de ligand a Cu_2CD cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), cînd rezultă $Cu(edta)^{2-}$ şi CD. S-a stabilit că valorile constantelor de echilibru pentru această reacţie sînt circa 2,1 pentru sistemul cu α-CD şi circa 1,2 pentru sistemul cu β-CD, în 1,0 mol dm^{-3}, la 25°C, valori care descresc rapid cu creşterea concentraţiei de NaOH. Se discută reacţia de schimb de ligand.

MATSUI, Y. şi KINUGAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 2981—2986.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa unor halogenuri anorganice asupra formării carburii de calciu din oxid de calciu şi carbon. În literatură se găsesc numai puţine indicaţii cu privire la influenţa unor halogenuri de metale asupra formării carburii de calciu din oxid de calciu şi carbon. Pentru a caracteriza influenţa şi modul de acţiune a unor halogenuri anorganice asupra formării şi descompunerii carburii de calciu, a fost cercetată mai ales influenţa clorurii de sodiu şi a unor halogenuri de calciu (CaF_2, $CaCl_2$) asupra reacţiilor respective. S-a putut dovedi că din materiile prime fin dispersate, cu adaos de halogenură, chiar la temperaturi relativ joase, este posibilă formarea de carbură de calciu cu o viteză de reacţie suficient de mare. Adaosuri adecvate sînt CaF_2, $CaCl_2$ şi NaCl, cît şi amestecuri ale acestor componente. Alte halogenuri de metale alcaline, respectiv de metale alcalino-pămîntoase, nu s-au dovedit relevante, din motive de disponibilitate, unor proprietăţi fizico-chimice nefavorabile sau a unor reacţii secundare posibile, nedorite, care cauzează un consum mărit de materii prime. Se consideră că accelerarea formării carburii de calciu, în cazul prezenţei unei halogenuri, se bazează pe formarea unor topituri de CaO — halogenură, respectiv CaC_2 — halogenură, la temperaturi joase, ceea ce uşurează transportul de masă în sistemul de reacţie. Totodată, lucrul la temperaturi relativ joase permite o economisire de energie.

HELLMOLD, P. şi GORDZIEL ,W., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 12, dec. 1985, p. 523—524.

E.B.

Cimenturi amestecate fabricate cu adaosuri de zeoliţi activaţi. Dintre diferitele avantaje la folosirea unor cimenturi din amestecuri, importanţă specială prezintă în prezent capacitatea acestor cimenturi de a minimiza fenomenul de dilatare care urmează reacţiei dintre alcalii, totdeauna prezente în sistem, şi unele ingrediente reactive, de natură silicioasă, uneori prezente ca impurităţi sau ca constituenţi accesorii în agregatul de beton. Produsul de reacţie este un silicat cu aspect de gel, cauza pentru dilatare şi perturbarea structurii. Autorii prezintă rezultatele unor cercetări experimentale cu privire la comportarea în industrie a unor cimenturi obţinute prin adăugarea la clicherul portland a unor cantităţi variabile de zeoliţi naturali, sub formă de pulbere, activaţi în prealabil la temperaturi adecvate. S-a constatat că un tratament termic la temperaturi în jur de 600°C al produselor conduce la o micşorare cu circa 40% a fenomenului de dilatare, fără să influenţeze în mod remarcabil comportarea mecanică a mortarurilor şi betoanelor obţinute cu cimenturile rezultate. Importanţa industrială a rezultatelor este evidentă deoarece, după propunerile făcute, se pot prepara betonuri conţinînd şi agregate alcaline reactive, fără pericolul unei deteriorări de structură.

SRSALE, R. şi FRIGIONE, G., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 10, oct. 1985, p. 537—541.

E.B.

Compoziţia granulometrică a luminoforilor pe bază de oxid de ytriu. S-a cercetat posibilitatea reglării compoziţiei granulometrice a luminoforilor pe bază de ytriu (pentru culoarea roşie a luminii), cu ajutorul unor fondanţi adăugaţi în şarjă, chiar în decursul procesului de preparare a luminoforului. S-a încercat condiţionarea luminoforilor cu un mare număr de adaosuri fondante (cloruri, fluoruri, sulfaţi, fosfaţi, pirofosfaţi, de amoniu, litiu, potasiu, sodiu ş.a.). Rezultate optime s-au obţinut folosind fluorura de litiu care în cazul luminoforilor pe bază de ytriu, activat cu europiu, calcinaţi la 500°C, a permis eliminarea practic totală a fracţiunii foarte fine.

SMIRNOVA, N. I., PARASOVCENKO, G. G., ERMAKOVA, S. V. ş.a., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 12, dec. 1985, p. 2052—2055.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Contribuţie la tehnologia obţinerii fosforului de înaltă puritate. Cerinţele cu privire la puritatea fosforului pentru industria semiconductorilor au condus la noi căi pentru obţinerea fosforului de înaltă puritate. În analogie cu obţinerea siliciului, arsenului şi antimoniului pentru semiconductori, s-a obţinut un compus fosfor-clor de înaltă puritate, care apoi a fost redus cu hidrogen. Autorii au cercetat în studiul lor unele aspecte ale obţinerii fosforului prin reducerea clorurii de fosfor (III) cu hidrogen. Ţinînd seama de analiza termodinamică a sistemului $P_4-Cl_2-H_2$ a fost urmărită experimental dependenţa randamentului la reducere de temperatură şi de concentraţia materiilor prime PCl_3 şi H_2. Pentru aceasta a fost stabilit un plan de încercări statistic 3^3 cu factorii temperatură, fluxul volumic de hidrogen şi fluxul masic de PCl_3. Ţinînd seamă de rezultatele obţinute sînt date indicaţii cu privire la optimizarea acestor factori pentru realizarea unor randamente mari de reacţie la temperaturi de reacţii cît mai scăzute. S-a constatat că un randament mare de reacţie rezultă la un mic exces de hidrogen şi temperaturi peste 1023 K.

SCHINK, D., HEIN, K. şi JOHN, M., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 12, dec. 1985, p. 520—522.

E.B.

Influenţa germaniului asupra comportării oxigenului în siliciu. S-a stabilit că în monocristalele de siliciu, aliate cu germaniu pînă la o concentraţie de ordinul 10^{20} atomi/cm^3, atît viteza de generare cît şi valoarea concentraţiei maxime a donorilor termici sînt mai scăzute decît în monocristalele care nu conţin germaniu. Cercetarea unei serii de probe de siliciu aliate cu germaniu, tratate termic la temperatura de 700 K, timp de 56 ore, a dus la concluzia că efectele arătate mai sus se datoresc creşterii solubilităţii oxigenului în siliciu în cazul probelor aliate cu germaniu.

DAŞEVSKI, M. I., LÎMAR, S. G., DOKUCEAEVA, A. A., ş.a., Izv. Akad.. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 1827—1830,

G.G.

Cercetarea proceselor de creştere a cristalelor filiforme de soluţie solidă de seleniu în telur. S-au cercetat condiţiile de creştere a cristalelor filiforme de soluţie solidă de Se în Te, la conţinuturi mici de Se (0—5%). S-a folosit metoda reacţiilor de transport în mediu gazos, sinteza fiind făcută în fiole de cuarţ sudate, în prezenţa de Br, temperatura în zona de evaporare fiind de 400—350°C, iar în zona de cristalizare de 300—310°C. S-a stabilit că valorile rezistenţei specifice în funcţie de compoziţia aliajului prezintă un maximum la 0,3% atomice Se, cînd are loc completarea golurilor în Te cu Se, proces caracterizat printr-o energie de formare de circa 0,5 eV.

VARŞAVA, S. S., şi PELEH, L. N., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorg. Materiali, **21**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 1831—1834.

G.G.

Proprietăţi electrice şi optoelectronice ale semiconductorilor. I. Structura electronică şi fenomene de dezordine în semiconductori elementari. Obiectivul principal al studiului este discutarea tematicilor avansate de cercetare şi dezvoltare în sectorul semiconductorilor elementari şi compuşi, punîndu-se în evidenţă rolul exercitat de defecte şi, în general, de abaterile de la idealitate asupra proprietăţilor fizico-chimice ale acestor materiale şi, în consecinţă, asupra comportamentului dispozitivelor în stare solidă. Prima parte a studiului reprezintă o analiză critică a problemelor legate de generarea şi de interacţiunea defectelor şi influenţa acestora asupra proprietăţilor fizice ale solidelor covalente elementare. Astfel, sînt discutate proprietăţile electronice ale semiconductorilor cristalini, proprietăţile electronice ale solidelor necristaline, defectele de punte ale siliciului cristalin, rolul oxigenului asupra proprietăţilor electrice ale siliciului, defectele extinse ale semiconductorilor cristalini (dezlocări, marginea granulei), defectele semiconductorilor necristalini (structura şi comportamentul electric).

PIZZINI, S. şi NARDUCCI, D., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 10, oct. 1985, p. 553—570.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Contribuţii la chimia fluorsilanilor organici. O legătură C-Si se disociază cu atît mai uşor, cu cît sînt mai mulţi atomi de F care se leagă, covalent sau coordinativ-covalent, cu atomul de Si. Gruparea organică separată poate participa apoi la organilări. Cum atît fluorsilanii organici, cît şi fluorsilicaţii organici sînt solubili şi destul de stabili în apă, unele sinteze care necesitau pînă acum solvenţi organici, devin posibile în apă, mai ales cu pentafluorsilicaţi organici. În articol se arată metodele de preparare a fluorsilanilor organici şi a fluorsilicaţilor organici. Fluorsilanii organici se pot utiliza în unele reacţii ca solvenţi, iar, pe de altă parte, sînt solubili în aceştia şi reacţionează mai ales atunci cînd solventul participă în mod activ la reacţie, datorită unei donicităţi ridicate, prin formare coordinativă de solvat. Fluorsilicaţii organici sînt în schimb greu solubili în solvenţi organici şi, ca atare, se comportă ca nişte solide, pe a căror suprafaţă au loc cu uşurinţă reacţii. Chimia organică a siliciului oferă prin compuşii fluoruraţi organici o cale comodă de sinteze organice, al căror număr va creşte probabil pe viitor.

Articolul are 85 de referinţe bibliografice

MÜLLER, R., Z. Chem., **25**, nr. 12, dec. 1985, p. 421—427.

A.W.

α,β-Epoxisulfoxizi ca intermediari utili în sinteze organice. II. O nouă sinteză a cetonelor α-sulfenilate şi aldehidelor α-sulfenilate din α,β-epoxisulfoxizi. Se prezintă o nouă şi flexibilă procedură pentru sintezele unor cetone α-sulfenilate şi aldehide α-sulfenilate din clormetilfenilsulfoxid şi compuşi carbonilici prin reacţia dintre α,β-epoxisulfoxizi cu diferite tipuri de tiolaţi. Prin disponibilitatea materiilor prime, uşurinţa de mînuire a acestora, condiţiile blînde de reacţie şi randamentele ridicate în produse de reacţie, metoda prezentată reprezintă o cale simplă şi utilă pentru sinteza unor compuşi carbonilici α-sulfenilaţi.

SATOH, T., KUMAGAWA, T. şi YAMAKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 2849—2854.

E.B.

Transfer intermolecular de brom la derivaţi ai 2-amino-7-bromtropenei catalizat de acid tare. S-a raportat anterior că 2-brom-7-(2-hidroxianilino) tropona (*1a*), după încălzire la 120°C în acid acetic conţinînd urme de acid sulfuric concentrat, sub atmosferă de azot, trece, cu randamente aproape cantitative, în 6-bromciclohepta [b] [1,4] benzoxazină (*2a*). S-a constatat, însă, că la separarea produselor de reacţie prin cromatografie au putut fi izolate şi subproduse neaşteptate şi interesante: ciclohepta [b], [1,4] benzoxazina, derivatul ei 6,8-dibromurat, urme de alţi compuşi mono-, di- şi tribromuraţi. Un transfer similar de brom a fost observat şi la 2-brom-7-(dimetilamino)-,7-(2-hidroxi-5-metilanilino)- şi 7-(2-metoxianilino) tropone, poziţia transferului intermolecular de brom depinzînd de structurile substraturilor şi condiţiile de reacţie. S-a constatat că *2a* şi derivaţi ai 2-amino-5-bromtroponă sînt stabili în acid tare. Se discută căile posibile de reacţie pentru reacţiile de transfer de brom. Rezultatele obţinute demonstrează că o modificare a condiţiilor de reacţie poate cauza o schimbare considerabilă a raporturilor dintre produsele de reacţie şi se ilustrează diversitatea reacţiilor chimice şi caracterul complicat al compuşilor troponoidici.

WAKABAYASHI, H., ISHIKAWA, S., OKAI, H. şi NOZOE, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 10, oct. 1985, p. 2840—2843.

E.B.

Influenţa cinetică şi chimică a alchenelor asupra pirolizei alcanilor. Ţinînd seamă de rezultatele anterioare şi plecînd de la noile rezultate experimentale, autorii pun în evidenţă influenţa cinetică şi chimică a alchenelor asupra pirolizei alcanilor. Rezultatele confirmă că adiţia radicalilor liberi H· la dubla legătură a alchenelor nu este suficientă pentru a explica efectul de inhibare a pirolizei alcanilor. Dimpotrivă, se dovedeşte că aceste procese de adiţie permit interpretarea efectului chimic al alchenelor adăugate asupra pirolizei alcanilor, adică modificările aduse naturii şi repartiţiei produselor de reacţie. Rezultatele prezentate confirmă că adiţia radicalilor liberi alchil la dubla legătură a alchenelor nu poate conduce la importante efecte chimice. În afară de aspectele fundamentale, rezultatele pot fi utilizate pentru construirea unor modele mai simple ale acestor reacţii termice.

BILLAUD, F., BARONNET, F. şi NICLAUSE, M., Can. J. Chem., **63**, nr. 11, noiem. 1985, p. 2869—2884.

T.S.

Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu alcooli. Hidrocarburile aromatice sînt folosite ca substrat pentru alchilare folosind ca agent de alchilare diferiţi alcooli mono- şi polihidroxilici. Reacţiile au condus la produse similare ca la alchilarea cu alchenele corespunzătoare. Prin aceasta creşte numărul materiilor prime alternative pentru fabricarea hidrocarburilor aromatice alchilate. Au fost studiate două posibilităţi de desfăşurare a reacţiei: alchilarea în fază lichidă şi în fază gazoasă. Pentru alchilarea în fază lichidă sînt folosite drept catalizatori soluţii apoase de halogenuri metalice, iar pentru alchilarea în fază gazoasă se utilizează zeoliţi. Sînt comparate avantajele celor două procese.

RYCH, H. G., PASS, F. ş.a., Erdol Erdgas, Kohle ian. 1986, p. 33—37.

T.S.

2-Acetilpiridintiosemicarbazone. Reacţia 3-acetilizochinolinei cu hidrazincarboditionat de metil conduce la 3-[1(3-izochinolinil)etiliden]hidrazincarbotionat de metil. Gruparea S-metil a acestui ditioester este rapid înlocuită prin amine obţinîndu-se 3-acetilizochinolintiosemicarbazone. Prin reducerea legăturii azometinice din 3 [1-(3-izochinolinil) etiliden] hidrazincarbotionatul de metil cu borohidrură de sodiu dă 3-[1-(3-izochinolinil)etil] hidrazincarboditionat de metil. Reacţia ditioesterului acestui compus cu o amină permite obţinerea de 1-[(3-izochinolinil)etil]-3-tiosemicarbazide. Compuşii obţinuţi se dovedesc în cea mai mare parte a avea proprietăţi curative antimalarice. Cel mai activ compus se constată a fi 3-acetilizochinolintiosemicarbazona avînd formula brută $C_{16}H_{18}N_4S$.

KLAYMAN, D. L., ACTON N. şi SCOVILL, J. P., Arzneim. Forsch./ Drug Res., **36**, nr. 1, ian. 1986, p. 10—13.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Extracţia cu solvenţi supracritici: probleme fundamentale şi de proces. Extracţia cu fluide în condiţii supracritice este o operaţie de separare care foloseşte drept agent de extracţie un „solvent" în condiţii de presiune şi temperatură superioarc celor critice. În lumina posibilităţii de aplicare a acestui proces în industrie, în ultimii ani au apărut multe studii care au cercetat mai ales fenomenele fizice care stau la baza procesului. În articol sînt abordate problemele fundamentale privind proprietatea de transport, proprietatea de echilibru şi procesul de extracţie cu solvenţi supracritici. Sînt puse în evidenţă unele caracteristici legate de realizarea unor instalaţii pilot şi industriale: instalaţii continue, semicontinue şi discontinue.

BERTUCCO, A., FERMEGLIA, M., GUARISE, G. B. şi KIKIC, I., Ing. Chim. Ital., **21**, nr. 9—10, sept.-oct. 1985, p. 45—57.

E.B.

Cu privire la analiza repartiţiei după mărime a cristalelor la procesele de cristalizare continuă. II. Cristalizoare slab neideale. Procesele reale legate de particule, cum sînt procesele de cristalizare în masă, sînt caracterizate mai ales prin amestecarea neideală a suspensiei, ieşirea neideală a produsului, apariţia disperiei în creştere, creşterea particulelor dependentă de mărimea acestora, precum şi procese de aglomerare şi descompunere. Dacă toţi aceşti factori apar concomitent, atunci analiza repartiţiei după mărime a cristalelor nu conduce la un rezultat univoc, ci rămîne pur empirică, cu toate dezavantajele sale. Dacă, însă, din toţi factorii menţionaţi, unii ies în evidenţă atît de puternic încît ceilalţi pot fi neglijaţi, atunci pentru analiză poate fi dezvoltat un model fundamentat din punct de vedere fizic.

În articol sînt prezentate două modele pentru calcularea şi proiectarea unor cristalizoare, care ţin seamă de devieri slabe de la comportarea ideală, cauzate fie de o creştere a particulelor dependentă de mărimea acestora, fie de o amestecare neideală.

BAUMANN, K.-H., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 12, dec. 1985, p. 503—505.

E.B.

Rezultatele încercării unor catozi cu aer în celule pentru electroliza clorurilor alcaline cu diafragmă cu străbatere. Se arată că folosirea unor catozi cu aer, în locul unor electrozi cu dezvoltare de hidrogen, în celule pentru electroliza clorurilor alcaline cu o diafragmă cu străbatere din azbest, permite un cîştig de tensiune de circa 0,8 V la 60°C şi 80 mA/cm². Nu au fost observate fenomene de otrăvire la electrozi. Sînt discutate unele probleme legate de folosirea catozilor cu aer.

KLATT, B., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 12, dec. 1985, p. 512—513.

E.B.

Stabilitatea termică a unui reactor tubular industrial pentru fabricarea oxidului de etilenă. Oxidarea selectivă a etilenei în prezenţa unui catalizator de Ag pe suport pentru fabricarea oxidului de etilenă se desfăşoară, după Twigg, după un mecanism paralel-consecutiv. Însă, în paralel, oxidul de etilenă suferă o reacţie consecutivă prin intermediul acetaldehidei, produsul său de izomerizare. Ca urmare, selectivitatea catalizatorului scade, iar activitatea lui creşte. În consecinţa rezultatelor experimentale obţinute, autorii au descris influenţa acetaldehidei asupra selectivităţii şi activităţii catalizatorului în modelul bazat pe reacţii cinetice, printr-o funcţie: $a^0 = f(r)$, unde a^0 reprezintă factorul de selectivitate, iar r = conversia etilenei. Pentru verificarea concepţiilor modelare, a fost cercetată comportarea unui tub dintr-un reactor tubular industrial pentru oxidarea selectivă a etilenei. Este discutată influenţa activităţii-neomogenităţii şarjelor de catalizator asupra stabilităţii reactorului tubular industrial pentru fabricarea oxidului de etilenă.

KLOSE, D., KRIPYLO, P. şi MÖGLING, L., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 12, dec. 1985, p. 506—509.

E.B.

Reactor cu strat de catalizator granulat. A fost elaborat la scară de laborator un nou tip de reactor cu funcţionare continuă, avînd un strat fix de catalizator solid granulat. Se dă schema aparatului, care a fost testat în procesul de desalchilare continuă a 2,6-di-terţ.-butil-4-metilfenolului (ionolului). Încercările au demonstrat eficienţa ridicată a aparatului.

LUCEIKO, I. D. şi GORODEŢKI, E. T., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol,. **28**, nr. 11, noiem. 1985, p. 108—111.

G.G.

Folosirea unor reactoare de înaltă performanţă pentru transformarea unor materiale microbiologice. Mase celulare pentru alimente şi nutreţuri se obţin cu ajutorul unor reactoare de înaltă performanţă, dintr-o sursă de carbon şi energie (substrat), oxigen molecular, compuşi anorganici cu azot, fosfor, magneziu, potasiu şi elemente în urme. Substanţele de alimentare sînt transportate din mediul de cultură apos în sistemul microbiologic (celule) şi transformate în masa celulară prin reacţii autocatalitice ireversibile. Pentru evitarea unor reacţii nedorite ale sistemului microbiologic asupra gradienţilor de concentraţie, care se schimbă rapid în reactoare de înaltă performanţă, au fost derivate, pe bază de considerente teoretice şi experimente dirijate, strategii pentru conducerea procesului de transformare microbiologică a substratului în mase celulare, respectiv etanol. Astfel, a fost investigată reacţia sistemelor microbiologice asupra perturbărilor periodice, cum este coeficientul specific pentru consumul substratului, respectiv coeficientul specific al consumului de oxigen. Dacă durată de perturbare este mai mică sau egală cu durata de întîrziere a sistemului, atunci coeficientul specific pentru consumul substratului, respectiv pentru consumul de oxigen, este optim în ceea ce priveşte viteza de formare a masei celulare. În schimb, producerea etanolului este mai eficientă cînd durata de perturbare este mai mare decît durata de întîrziere a sistemului microbiologic, cum se întîmplă la întreruperi în alimentarea cu substrat. De aceea, la dezvoltarea şi folosirea unor reactoare de înaltă performanţă în industria microbiologică, pe lîngă hidrodinamica sistemului tehnic trebuie să se ţină seamă şi de proprietăţile microorganismelor. În special trebuie să se acorde atenţie corelaţiei dintre eficienţa transformărilor microbiologice şi omogenitatea mediului de cultură.

HEINRITZ, B., BLEY, TH. şi RINGPFEIL, M., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 12, dec. 1985, p. 514—516.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Condiţionarea carbamidei în aparate cu strat fluidizat. S-a cercetat procesul de depunere a unor pelicule de protecţie pe bază de uree-formaldehidă pe suprafaţa granulelor de îngrăşăminte carbamidice. Depunerea de protecţie s-a făcut într-un reactor cu strat fluidizat, aerul insuflat sub grilă avînd temperatura de 80—90°C, iar temperatura în reactor fiind de circa 60°C. În condiţii de lucru optime, respectiv la un adaos de agent de condiţionare de 3% greutate faţă de masa granulelor, s-au obţinut următoarele ameliorări ale produsului: rezistenţa mecanică a granulelor a crescut de 2 ori; timpul de dizolvare — de 3,5 ori; tendinţa de aglomerare a scăzut pînă la 0,2 unităţi convenţionale.

OVCINNIKOV, L. I., KRUGLOV, V. A., LIPIN, A. G. şi KISELNIKOV, V. N., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii Him-i Him. Tehnol., **28**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 78—80.

G.G.

Caracteristicile de dizolvare ale dispersiilor solide de ibuprofen-polietilenglicol 6000. S-au preparat dispersii solide ale agentului antiinflamator ibuprofen în polietilenglicol (PEG) 6000 prin metoda de topire şi s-au efectuat studii asupra vitezei de dizolvare prin metoda Levy şi Hayes. Rezultatele demonstrează că dizolvarea ibuprofenului a crescut pe măsura creşterii concentraţiei de PEG 6000 în sistem binar, fiind maximă la concentraţii egale ale ambelor ingrediente. Totuşi concentraţii mai mari de PEG 6000 în sisteme au condus la o scădere a gradului de dizolvare a medicamentului. De asemenea, se constată că o creştere a concentraţiei de medicament în sistemul binar determină o mărire a solubilităţii acestuia, cu un maxim în proba conţinînd un amestec de medicament şi substanţă-suport în proporţii egale. O creştere a concentraţiei medicamentului conduce la o scădere treptată a saturării cu medicament. Studiile dizolvării dispersiilor solide preparate au arătat că maximum de dizolvare se obţine în sisteme conţinînd cantităţi echimoleculare de medicament şi substanţă-suport. Pentru cercetarea posibilităţii formării unui complex între ibuprofen şi PEG 6000 s-au aplicat două metode: metoda variaţiei continue şi comportarea la topire a dispersiilor solide. Constanta de stabilitate a complexului format se poate calcula prin ecuaţia $\log (CD_n) = \log K + \log (C) + \log (D)$ în care: (CD_n) reprezintă concentraţia complexului; (C) = concentraţia de PEG; (D) = concentraţia medicamentului; n = numărul de moli de medicament combinat cu un echivalent de PEG; K = constanta de echilibru sau de stabilitate a complexului.

MOHAMED, M. S., GHAZY, F. S. şi MAHDY, M. A., Pharm. Ind., **47**, nr. 12, dec. 1985, p. 1293—1295.

M.M.

Influenţa adsorbţiei asupra hidrolizei bromurii de propantelină. Medicamentul cationic pe bază de bromură de propantelină este adsorbit din soluţii apoase pe o suprafaţă de silice prin schimb ionic şi interacţiuni hidrofobe. Valorile de saturare ale adsorbţiei sînt dependente de *p*H şi sarea neutră conţine soluţia de medicament în echilibru cu adsorbantul. În paralel cu procesul de adsorbţie, hidroliza esterului acestui compus poate începe atît în faza apoasă cît şi în adsorbat. Se demonstrează influenţa produselor de hidroliză asupra adsorbţiei şi influenţa stării adsorbite a esterului asupra vitezei de hidroliză prezentînd o dependenţă neaşteptată de degradarea totală a medicamentului în suspensii de silice la concentraţii mari. Mecanismele reacţiilor de suprafaţă corespunzătoare se discută cu privire la influenţa

*p*H-ului în faza lichidă şi conţinutul de sare neutră. Hidroliza propantelinei în soluţie apoasă de bioxid de siliciu constituie un exemplu al legăturilor nemijlocite între stabilitatea chimică şi procesele chimice coloidale ca asociaţia de micele sau adsorbţia în sistemele cu mai multe faze. Pentru îmbunătăţirea calităţii substanţelor farmaceutice corespunzătoare este necesară determinarea reacţiilor de sorbţie şi degradare şi interpretarea lor comună pe baza unor interacţiuni.

von DANIELS, R. şi RUPPRECHT, H., Pharm. Ind., **47**, nr. 12, dec. 1985, p. 1275—1279.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Separarea de olefine din amestecuri de hidrocarburi inferioare. Olefinele rezultă la procesele de cracare ca produse secundare. Astfel, la cracarea catalitică, funcţie de tipul procesului, 2—12% din materie primă trece în gaze; acestea conţin circa 7—15% etilenă şi 5—10% propenă. În industrie se urmăreşte de obicei numai o separare a gazelor lichefiate; gazul rezidual se foloseşte drept gaz combustibil. O sursă de olefine ar putea fi şi gazele reziduale din instalaţiile care prelucrează olefinele în industria chimică. După recuperarea etilenei din gaze de cocserie rămîne un gaz rezidual sărac în olefine. În cadrul noilor dezvoltări din domeniul pirolizei în strat fluidizat a nisipurilor şi şisturilor oleaginoase, cît şi a celor mai diferite produse de degradare rezultă de asemenea gaze combustibile care pot conţine pînă la 25% etilenă şi propenă. Izolarea olefinelor pure din asemenea gaze prin rectificare este anevoioasă datorită diferenţelor mici între punctele de fierbere (15 K la etan—etilenă şi 4,7 K la propan—propenă). Pentru separarea olefinelor inferioare, pe lîngă rectificare, prezintă interea separarea olefinelor prin formare de hidraţi de gaze, prin permeaţie prin absorbţie, prin adsorbţie. Dintre aceste procedee pentru separarea de etilenă şi propenă, în prezent sînt promiţătoare pentru valorificare industrială numai procedeele absorbtive şi adsorbtive. Cerinţelor adresate unor asemenea procedee de separare le răspund cel mai bine absorbţia pe soluţii de săruri bimetalice din $CuAlCl_4$ în solvenţi aromatici şi adsorbţia pe zeoliţi 4 A modificaţi cationic.

SCHÖLLNER, R. şi MÜLLER, U., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 1, ian. 1985, p. 19—22.

E.B.

COROZIUNE

Efectul unor compuşi ai hidrazonei asupra coroziunii aluminiului în soluţii de acid clorhidric şi hidroxid de sodiu. S-a studiat efectul inhibitor al unor compuşi ai hidrazonei asupra coroziunii aluminiului în acid clorhidric şi soluţii de hidroxid de sodiu prin metoda termometrică şi a pierderii greutăţii. Adsorbabilitatea inhibitorului este independentă de bazicitatea centrelor de oxigen, azot şi sulf implicaţi şi este independentă de lungimea catenei. Eficienţa mai mare a acestor compuşi în mediu acid şi alcalin poate fi datorată potenţialului mai puţin negativ al aluminiului în soluţie de acid clorhidric favorizînd adsorbţia substanţelor adăugate. Prezenţa ionilor de calciu şi de stronţiu în mediu alcalin care conţine compuşi ai hidrazonei produce creşterea efectului de inhibare a sistemului.

AHMED, A. I. EL-ASKLANY, A. H. şi FOUDA, A. S., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 5, mai 1985, p. 367—371.

T.S.

Consideraţii privind parametrii calitativi ai agenţilor de sablare metalici în privinţa optimizării tratamentului superficial. Avînd în vedere necesitatea unei optimizări a procedeului de sablare, se descriu diverse metode de testare a agenţilor metalici de sablare: testul de caracteristici (compoziţia chimică, structura, duritatea, forma şi mărimea granulelor etc.), testul de uzură la o anumită sarcină de agent de sablare şi testul de efect (abraziune, ecruisarea suprafeţei, rugozitate). Rezultatele obţinute în încercările cu granule de fontă şi de fontă albă, cît şi cu granule de oţel sînt discutate în mod comparativ, în scopul stabilirii parametrilor calitativi optimi.

FEIST, K. şi HERRMANN, TH., Korrosion, **16**, nr. 6, 1985, p. 302—311.

A.W.

Controlul electrochimic de scurtă durată al rezistenţei la coroziune străpunsă a oţelurilor înalt-aliate. Se prezintă o metodă de control galvanostatică şi una potenţiodinamică, precum şi două soluţii de testare cu agresivităţi diferite, în vederea verificării rezistenţei la coroziunea străpunsă a oţelurilor înalt-aliate. Studiile efectuate pe trei oţeluri diferite arată posibilitatea principială de utilizare a metodicii pentru oţeluri cu rezistenţa mai mare decît a oţelului X7Cr13. Se discută influenţa parametrilor de control individuali. Metoda galvanostatică apare în principiu, faţă de cea potenţiodinamică, ca fiind mai rapidă ca execuţie şi mai bine interpretabilă. Pe de altă parte, potenţialul galvanostatic de coroziune străpunsă, respectiv $\Delta.E_{L}$.gal., poate fi considerat drept un criteriu ce oferă mai multă siguranţă decît valoarea corespunzătoare determinată potenţiodinamic.

GARZ, I., GÖLLNER, J., BOESE, E. şi RIEDEL, G., Korrosion, **16**, nr. 6, 1985, p. 283—294.

A.W.

POLUARE

Recuperarea solvenţilor din aer, prin adsorbţie cu cărbune activ. Autorul prezintă o scurtă trecere în revistă a procedeelor elaborate pentru recuperarea, respectiv distrugerea vaporilor de solvenţi organici aflaţi în concentraţii mici în curenţii de aer din industrie. Sînt prezentate principalele caracteristici ale procedeului de adsorbţie cu cărbune activ utilizat pe scară largă pentru recuperarea solvenţilor. În articol se descrie instalaţia-model de adsorbţie cu capacitatea de 150 m³/h, construită în vederea studierii tehnologiei de recuperare a solvenţilor şi a determinării datelor de proiectare, şi sînt prezentate rezultatele experienţelor efectuate cu fluxuri de aer conţinînd toluen, precum şi toluen şi izopropanol. În final se prezintă schema tehnologică de principiu a unei instalaţii de recuperare a solvenţilor prin procedeul adsorbtiv cuplat cu distilare.

ILLÉS, V., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 463—469.

A.W.

DIVERSE

Model matematic pentru evaluarea formării metanului din cărbune. Cu toate că modelarea matematică a reactoarelor a atins un nivel ridicat în ingineria chimică, aplicarea modelelor care descriu gazificarea cărbunilor este în fază incipientă. Pentru evaluarea celor mai importanţi parametri şi dependenţa lor de timp şi poziţie, este modelată formarea metanului pentru condiţii simplificate. Calculul este bazat pe structura poroasă bimodală a cărbunelui şi pe parametrii rezultaţi în experimentele de laborator simulînd condiţiile in situ. Transferul de masă prin sistemul macroporos este controlat numai de convecţie. Folosind legea Darcy pot fi descrise fenomenele de transport. Există un echilibru între gazul liber în macropori şi faza adsorbită în micropori, care este caracterizat de o izotermă de sorbţie. Folosind aceste date şi un model simplu de calcul se determină viteza de formare a metanului.

LÖKEN, K. şi JUNGTEN, H., Erdöl Erdgas, Kohle ian. 1986, p. 43—45.

T.S.

Dezvoltarea proceselor pentru obţinerea unui înlocuitor al gazului natural. În perspectiva creşterii cererii peste disponibilităţile de gaze naturale, o posibilitate de sporire a furnizărilor o constituie înlocuitorul gazului natural („substitute natural gaz", SNG). În vederea obţinerii acestuia sînt posibile mai multe căi pornind de la materii prime diferite: fracţiuni distilate grele sau reziduale

de la prelucrarea ţiţeiului şi cărbuni. Procesele de transformare în metan a acestora pot fi: gazificarea catalitică cu vapori de apă, hidrogenarea termică, gazificarea cu vapori de apă şi oxigen, metanarea. Calea cea mai eficientă pentru producerea de SNG se apreciază a fi gazificarea cu vapori de apă şi oxigen a cărbunilor, cuplată de metanarea oxidului de carbon din gaze.

LACRY, J. A., Gaz Eng. Manag., 25, nr. 11/12, noiem.-dec. 1985, p. 258—268.

T.S.

Grupe funcţionale cu oxigen ale carbonului şi efectul lor asupra absorbţiei apei. Unele grupe funcţionale ale cărbunelui care conţin oxigen favorizînd absorbţia apei au un rol semnificativ în prepararea amestecurilor concentrate cărbune—apă. Sînt descrise metode analitice prezentate în literatură pentru determinarea grupelor polare carboxil, hidroxil şi carbonil. Distribuţia acestor grupe este corelată cu conţinutul de carbon al cărbunilor de diferite varietăţi şi calităţi. Apa pare să fie absorbită pe grupele polare cu oxigen.

TARTARELLI, R. şi BELLI, R., Riv. dei Comb., 39, nr. 9, sept. 1985, p. 241—253.

T.S.

Proprietăţile antioxidante ale lecitinei. În diverse încercări de depozitare a uleiului de floarea soarelui şi untură au putut fi verificate proprietăţile antioxidante ale lecitinei de soia şi ale fracţiunilor sale solubile în alcool şi insolubile în alcool. Un adaos de foarte mică cantitate din aceste fosfolipide la uleiuri, după procesul de rafinare (înainte de rafinare, uleiul brut conţine aproximativ 2—3% lecitină), îmbunătăţeşte decisiv stabilitatea acestor uleiuri. Proprietăţile antioxidante ale fosfolipidelor depind de compoziţia fosfolipidelor şi de conţinutul de tocoferol al uleiului. Cel mai bun efect antioxidant a putut fi realizat cu fracţiunea solubilă în alcool a lecitinei de soia. Prin adăugarea a 1% din această fracţiune, durata de depozitare a uleiului de floarea soarelui rafinat poate fi prelungit cu 50%. În cazul unturii, este suficientă o cantitate de numai 0,1% din această fracţiune, pentru a avea acelaşi efect antioxidant. Astfel s-a putut demonstra că lecitina avînd o compoziţie cu totul specială de fosfolipide, posedă proprietăţi antioxidante şi că adaosuri foarte mici de lecitină măresc considerabil stabilitatea grăsimilor şi uleiurilor. Experienţe efectuate simultan cu saponine din soia, care, conform unor publicaţii japoneze recente, ar avea efecte antioxidante foarte bune asupra uleiurilor, nu au putut confirma aceste rezultate.

NASNER, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 12, dec. 1985, p. 477—481.

A.W.

Aloe Vera — o substanţă activă luată din natură. Aloe Vera, cu denumirea botanică „Aloe Barbadensis Miller" este o substanţă activă inofensivă dermatologic, provenită din natură şi valoroasă, ale cărei utilizări cosmetice sînt cunoscute de milenii. Specia Aloe Vera industrial prelucrată constă din aproximativ 99,5% apă, restul conţinînd 160 de substanţe diferite, printre care intervin cu preponderenţă aminozaharuri, aminoacizi, enzime, săruri metalice, mono şi polizaharide, mucopolizaharide, steroli, triterpenoizi şi vitamine. Efectul sinergistic al gelului de Aloe Vera se datorează astfel prezenţei comune a acestor substanţe detectabile, la care se adaugă valoarea ridicată a mono-, muco- şi polizaharidelor, cît şi a enzimelor şi proteinelor lipsite de componenţele celulozice şi fibroase, aşa cum apar în produsul industrial. În felul acesta tehnologia agrară modernă şi obţinerea industrială a extractelor permit redescoperirea unei substanţe active vegetale, consacrate.

TOMASCHEK, E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, nr. 1, 20 ian. 1986, p. 6—8.

A.W.

Extracte de plante: fitocosmetice şi fitofarmaceutice — cercetări moderne şi rezultatele lor. Pe viitor vor apărea exigenţe înalte în ceea ce priveşte calitatea materiilor prime naturale pentru produsele farmaceutice şi cosmetice, atît din partea consumatorilor, cît şi a dispoziţiilor legale. Activitatea de cercetare, tot mai intensă în ultimii ani, asupra plantelor, a substanţelor conţinute de plante şi a acţiunii lor furnizează mereu noi cunoştinţe, care se concretizează într-o măsură crescîndă prin standardizări şi normări ale extractelor. Calitatea constantă a produselor va fi astfel garantată şi va permite efectuarea unor testări reproductibile. farmacologice şi clinice, ale produselor finite obţinute din asemenea extracte. Datorită posibilităţilor moderne de comunicare prin bănci de date vor putea fi solicitate cu uşurinţă cercetări bibliografice din toate domeniile de interes, rezultatele acestora fiind luate în consideraţie la elaborarea de produse. Stadiul de cunoştinţe în continuă extindere privind substanţele conţinute în plante şi spectrul lor de acţiune va servi pe viitor tot mai mult la elaborarea unor concepţii noi privind preparate moderne fitofarmaceutice şi fitocosmetice. În viitor, autorităţile şi consumatorii vor accepta numai produse, care corespund celui mai recent stadiu al ştiinţei. Extractele necesare în acest scop vor fi elaborate de firme specializate pentru extractele de plante într-o calitate standardizată şi modernă.

SCHMIDIGER, O., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, nr. 1, 20 ian. 1986, p. 3—6.

A.W.

Influenţa diverselor produse din Scenedesmus acutus asupra autooxidării lipidelor. Cultivarea în masă a algelor monocelulare, cum este Scenedesmus acutus, se datorează faptului că acestea pot furniza produse de înaltă valoare biologică, care pot fi componente ale unor preparate folosite în farmacie, cosmetică şi industria alimentară. Unele din aceste preparate conţin lipide, ale căror modificări pot duce la alterarea rapidă a preparatului. În acest context prezintă interes elucidarea rolului necunoscut pînă acum al produselor din alge în autooxidarea lipidelor. Drept substrat-model în cercetări a servit untura de porc. Au fost investigate patru produse: biomasă uscată, hidrolizat de proteine, extract apos şi concentrat de substanţe aromate. Dintre acestea, numai biomasa uscată a manifestat o acţiune antioxidantă evidentă. De aceea, s-a studiat influenţa exercitată asupra stabilităţii la oxidare, de către extractele izolate din biomasa uscată, cu ajutorul a diverşi solvenţi, prin extracţie simplă sau în mai multe trepte. S-a stabilit că extractele obţinute cu eter de petrol, cloroform, acetonă şi etanol exercită o puternică acţiune antioxidantă împotriva autooxidării unturii de porc la concentraţii de 0,2%, ceea ce corespunde unui factor de stabilizare de 3,4—5. La o concentraţie de 0,5%, factorul de stabilizare al extractelor oscilează între 5,5 şi 9,2.

YANISHLIEVA, N. şi MARINOVA, E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111, nr. 20, 20 dec. 1985, p. 637—639.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

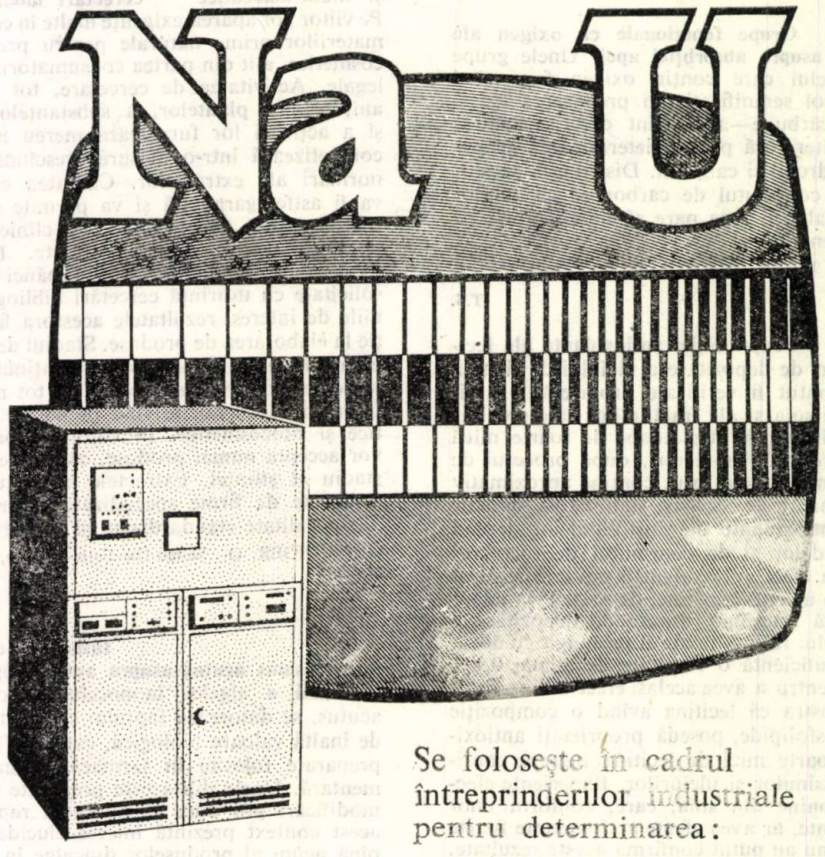
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

SPECTROMETRU ROENTGEN

cu mai multe canale SRM–20 M

pentru efectuarea analizei automate rapide a microprobelor de materiale cu multe componente prin metoda spectrală de fluorescență Roentgen în gama natriu-uraniu.



Se folosește în cadrul întreprinderilor industriale pentru determinarea:

- oțelului,
- fontei,
- zgurei de furnal,
- metalelor neferoase și aliajelor lor,
- cimentului,
- materialelor silicoase,
- minereurilor,
- mineralelor.

DETERMINĂ SIMULTAN 12 ELEMENTE.

SE DISTINGE PRIN SIGURANȚĂ ȘI PARAMETRII ANALITICI DE PERFORMANȚĂ.

Exportator: V/O TECHSNABEXPORT

Techsnabexport
USER MOSCOW

U.R.S.S., 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia 32/34
Telefon: 244-32-85, Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

HE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
IEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
UCHAREST

GEROVITAL

formula 2

)riginal Romanian Cosmetics
- hydrating day cream
- nourishing night cream
- emollient eye cream
- massage cream

oducer:

iraj
nterprise for Cosmetics
Răcari St.
elephone: 212184
elex: 10896
ucharest, Romania

xporter:

Chimica
oreign Trade Company
02 A, Independenței Spl.
elephone: 49 50 60, 40 50 10
elex: 11489, 10073 chico-r
ucharest, Romania

GEROVITAL®
formula 2

It is a new conception of the already known Gerovital cosmetic line, ensuring the cellular and tissular regeneration of the complexion, as well as the prevention of the ageing skin.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pell amar®

Dr. Ionescu-Cilinescu

formula 2

Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

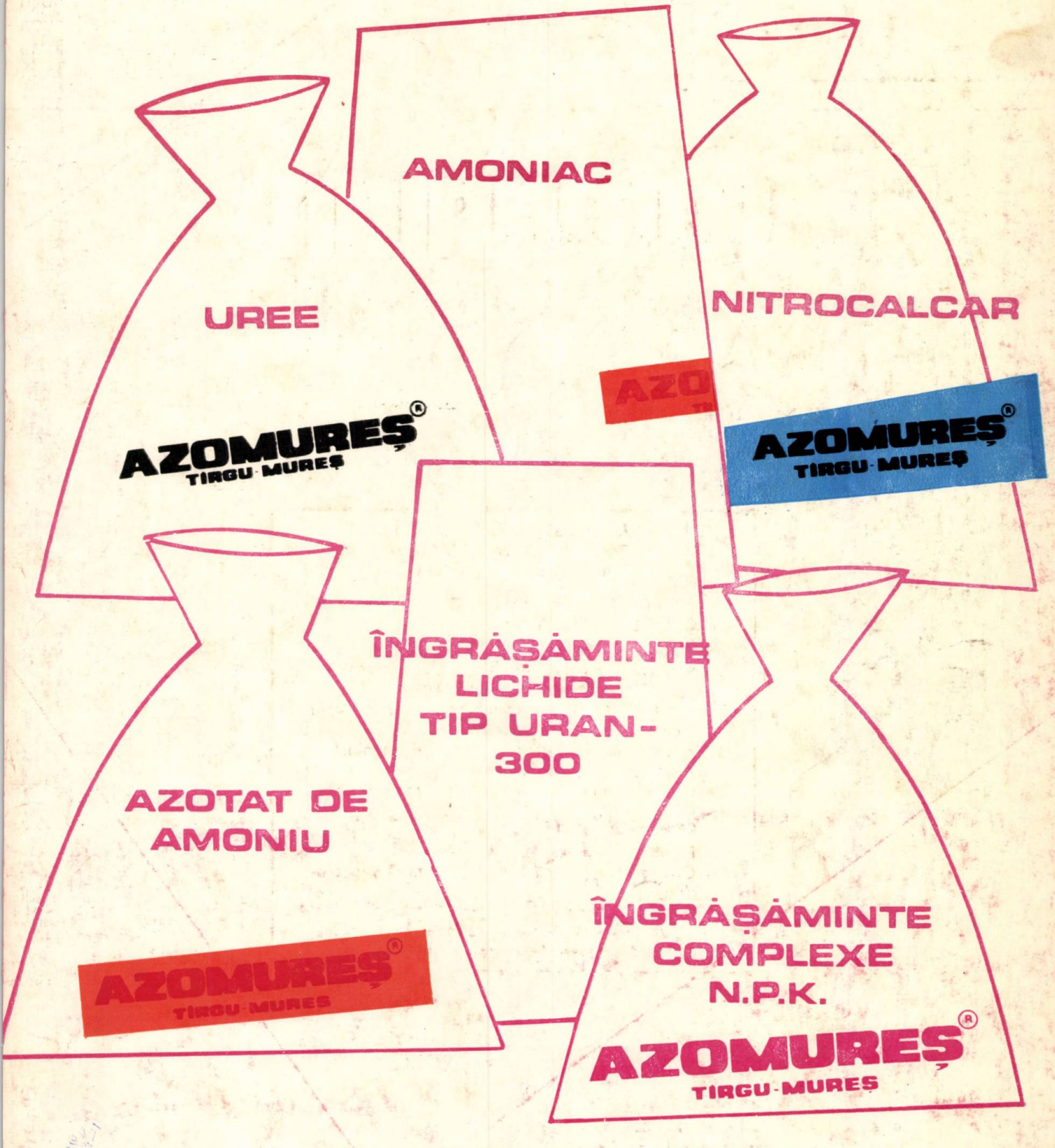
Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenţei Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

COMBINATUL de ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

AZOMUREȘ®
TÎRGU-MUREȘ



1986 DEC 1 0

romanian chemical fertilizers

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE IŞALNITA — CRAIOVA
judeţul Dolj ROMÂNIA

Telefon: 12306; • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

— Îngrăşăminte chimice:
  • cu azot (uree, azotat de amoniu, nitrocalcar, îngrăşăminte lichide cu azot)
  • cu fosfor (superfosfat simplu superfosfat simplu cu bor, superfosfat concentrat)
  • complexe (NPK-diverse tipuri, diamoniu fosfat îngrăşăminte foliare)
— Produse chimice anorganice şi organice
— Gaze comprimate şi lichefiate (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar.)
— Polimeri
— Catalizatori pentru industria chimică şi petrochimică
— Răşini sintetice
— Săruri pentru tratarea suprafeţelor metalice (săruri de degresare, decapare, fosfatare şi pasivare)

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenţei Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varşovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iunie 1986
vol. 37 pag. 457—556
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (6) 457—556 (1986)

6

R 1986 OKT 2

REFERALVA

AZOMUREȘ®

TÎRGU-MUREȘ

UZINA DE MATERIALE FOTOSENSIBILE

- FILME RADIOGRAFICE INDUSTRIALE
- FILME PENTRU PROSPECȚIUNI GEOLOGICE
- FILME FOTOTEHNICE NESENSIBILIZATE ȘI ORTOCROMATIZATE
- FILME TERMOSTABILE DE SONDĂ
- FILME DE AEROFOTOGRAFIERE
- FILME SELECȚIE DE CULOARE
- FILME RADIOGRAFICE MEDICALE
- FILM CINEPOZITIV ALB-NEGRU ȘI COLOR
- FILME REVERSIBILE ALB-NEGRU
- HÎRTII FOTOTEHNICE
- HÎRTIE FOTOGRAFICĂ ALB-NEGRU ȘI COLOR
- SETURI DE PRELUCRARE

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iunie 1986
vol. 37, pag. 457—556
Chem. Abs.:
RCBUAU 37 (6) 457—556 (1986)

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU IINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE şi O. CUZA
Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-*p*-clorfenilacetonitril 461

M. IOVU şi E. TUDORACHE
Tereftal-bishidrazidone 465

C. I. CHIRIAC
Benzoxazoli din *o*-aminofenol şi acizi carboxilici 471

V. DOBRESCU, G. ANDREI, V. CONSTANTINESCU, A. CÎMPEANU şi C. ANDREI
Morfologia şi proprietăţile amestecurilor polietilenă de densitate joasă — polipropilenă folosite la obţinerea de filme subţiri 473

L. GOLIAT, G. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU, E. MAURER şi R. STOICA
Utilizarea alcoolului 2-etilhexilic sulfatat — sare de sodiu în condiţionarea detergenţilor prin sistemul de atomizare şi pulverizare — amestecare la rece 479

M. PARAIRA şi M. CALVET ÇORNET
Relaţie între polaritatea alcoolilor primari omologi şi conductivitatea sistemului alcool — hexatiocianferatul (III) de fier (III) 483

N. VOICULESCU, L. DOMINTE şi M. SPIRATOS
Reacţiile liganzilor coordinaţi. XIII. Polimerizarea alchinelor cu derivaţi aluminiu-organici 485

C. CIUGUREANU şi C. H. BUDEANU
Combinaţii complexe ale nichelului cu politiosemicarbazide 488

C. HAGIU, M. TALABĂ şi D. NICHIŢOIU
Analiza termică a procesului de amonizare la cald a acidului ortofosforic 492

I. VODNAR
Metodă şi instalaţie de laborator pentru obţinerea şi absorbţia trioxidului de sulf 499

N. CALU şi I. SANDU
Obţinerea hidrogenului din apă prin cicluri termochimice utilizînd oxizi nestoichiometrici ai manganului 503

O. FLOAREA, G. JINESCU şi M. MIHAI
Metodă şi model de calcul pentru curgerea vîscoasă peste o sferă 506

T. BADEA, E. M. RUS, M. NICOLA, L. ONICIU, S. STERNBERG şi V. BRÎNZOI
Acumulator zinc — aer 511

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM şi G. MIHĂILĂ
Studiul procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorura de amoniu. III. Modelarea procesului 515

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. III. Aplicarea modelului de dispersie la curgerea solidelor 522

SCURTE COMUNICĂRI

E. CADIŞ şi A. V. GHEORGHE
Reducerea acidului nitrozoiminobarbituric la 4,5-diaminouracil 530

S. MATEI, L. LENŢA, T. MENDEL şi M. SCLIFOS
Reacţia Grignard cu 4-clor-1-metilpiperidină 531

I. BALASANIAN şi S. PETRESCU
Proprietăţi fizice în sistemul H_2O—H_3PO_3. Viscozitatea 532

Biotehnologie 543 • Brevete 472, 482, 491, 505, 514, 521
Documentare 546 • Noutăţi pe meridiane 534 • Recenzii 460, 470, 484, 487, 502, 529

Coperta: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea

CONTENTS

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Studies on the Hydrolysis of Nitriles. Alkaline Hydrolysis of Some Unsaturated Alpha, Beta-Nitriles, Derivatives of Benzilidene-*p*-Chlorine-Phenylacetonitrile 461

M. IOVU, E. TUDORACHE
Terephtal-bishydrazidone 465

C. I. CHIRIAC
Benzoxazoles Obtained from *o*-Aminophenols and Carboxylic Acids 471

V. DOBRESCU, G. ANDREI, V. CONSTANTINESCU, A CÎMPEANU, C. ANDREI
Morphology and Properties of the Low Density Polyethylene-Polypropylene Mixtures Used for Thin Films Manufacturing 473

L. GOLIAT, G. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU, E. MAURER, R. STOICA
Application of Sulphated 2-Ethylhexylic Alcohol Natrium Salt in Detergents Conditioning by Atomization Spraying Cold Mixing 479

M. PARAIRA, M. CALVET CORNET
Relationship Between the Polarity of the Homologue Primary Alcohols and the Conductivity of the Alcohol—Hexathiocyano-Iron (III) Ferrate (III) 483

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS
Reactions of the Coordinated Ligands. XIII. Polymerization of Alkynes with Organic Aluminium Derivatives 485

C. CIUGUREANU, C. H. BUDEANU
Complex Compounds of Nickel with Polythiosemicarbazides 488

C. HAGIU, M. TALABĂ, D. NICHIŢOIU
Thermal Analysis of the Warm Ammonization of Orthophosphoric Acid 492

I. VODNAR
Method and Laboratory Equipment for the Manufacturing and Absorption of Sulphur Trioxide 499

N. CALU, I. SANDU
Hydrogen Manufacturing out of Water by Thermo-Chemical Cycles Using Nonstoichiometric Oxides of Manganese 503

O. FLOAREA, G. JINESCU, M. MIHAI
Method and Calculation Model for Creeping Flow over a Sphere 506

T. BADEA, E. M. RUS, M. NICOLA, L. ONICIU, S. STERNBERG, V. BRÎNZOI
Zinc-Air Cell 511

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ
Study of the Decomposition Process of the Calcium Carbonate with Ammonium Chloride. III. Process Modelling 515

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. III. Application of the Dispersion Model to Solids Flow 522

BRIEF REPORTS

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE
Reduction of the Nitrosoiminobarbituric Acid to 4,5-diaminouracyl 530

S. MATEI, L. LENŢA, T. MENDEL M. SCLIFOS
Grignard Reaction with 4-Chlorine-1-Methylpiperidine 531

I. BALASANIAN, S. PETRESCU
Physical Properties in the H_2O—H_3PO_3 System. Viscosity 532

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Plant Rîmnicu-Vîlcea

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ЗЭВОЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА
Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочный гидролиз некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-хлор-фенилацетонитрила 461

М. ЙОВУ, Е. ТУДОРАКЕ
Терефхтал-бисгидразидоне 465

К. И. КИРЬЯК
Бензоксазолы из о-аминофенола и карбоксильных кислот 471

В. ДОБРЕСКУ, ДЖ. АНДРЕЙ, В. КОНСТАНТИНЕСКУ, А. КЫМПЯНУ, К. АНДРЕЙ
Морфология и свойства смесей полиэтилен низкой плотности-поли-пропилен, использующихся для получения тонких пленок 473

Л. ГОЛЬЯТ, Г. СЕКЕЛИ, Б САКАРЕСКИ, Е. МАУРЕР, Р. СТОИКА
Использование сульфатированного 2-этилгексилового спирта — натриевой соли при кондиционировании детергентов с помощью системы атомизация и распыление — смешение на холоду 479

М. ПАРАИРА, М. КАЛЬВЕТ КОРНЕТ
Соотношение между полярностью гомологических первичных спиртов и проводимостью системы спирт-гексатиоцианоферрат (III) железа (III) 483

Н. ВОЙКУЛЕСКУ, Л. ДОМИНТЕ, М. СПИРАТОС
Реакции координированных дигандов. XIII Полимеризация алкинов с алюминийорганическими производными 485

К. ЧУГУРЯНУ, К. Х. БУДЯНУ
Комплексные соединения никеля с политиосемикарбазидами 488

К. ХАДЖИУ, М. ТАЛАБЭ, Д. НИКИЦОЮ
Термический анализ процесса аммонизации ортофосфорной кислоты 492

И. ВОДНАР
Метод и лабораторная установка для получения и абсорбции трехокиси серы 499

Н. КАЛУ, Н. САНДУ
Получение водорода из воды термохимическими циклами используя нестехиометрические окиси марганца 503

О. ФЛОАРЯ, Г. ЖИНЕСКУ, М. МИХАЙ
Метод и модель расчета для вязкого течения по сфере 506

Т. БАДЯ, Е. М. РУС, М. НИКОЛА, Л. ОНИЧУ, С. ШТЕРНБЕР, В. БРЫНЗОЙ
Аккумулятор цинк-воздух 511

А. СЕП, К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ, Г. МИХЭИЛЭ
Изучение процесса разложения карбоната кальция хлористым аммонием. III. Моделирование процесса 515

И. Н. ТОДЯ, Р. З. ТУДОСЕ
Непрерывная флюидизация с цифференциальным контактом. III. Приложение модели дисперсии к течению твердых тел 522

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. КАДИШЬ, А. В. ГЕОРГЕ
Восстановление нитрозоиминобарбитуровой кислоты в 4,5-диаминоуракрил 530

С. МАТЕЙ, Л. ЛЕНЦА, Т. МЕНДЕЛЬ, М. СКЛИФОС
Реакция Гриньяра с 4-хлор-1-1метилпиперидином 531

И. БАЛАСАНЬЯН, С. ПЕТРЕСКУ
Физические свойства в системе H_2O—H_3PO_3. Вязкость 532

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
Обложка: Нефтехимический комбинат Рымнику-Вылчя

INHALT

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Untersuchungen der Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolyse einiger von dem Benziliden-*p*-chlor-phenylacetonitril anfallender alpha-, betha-Nitrile 461

M. IOVU, E. TUDORACHE
Terephtalate-bishydrazidone 465

C. I. CHIRIAC
Benzoxazole aus *o*-Aminphenol und Carboxylsäuren 471

V. DOBRESCU, G. ANDREI, V. CONSTANTINESCU, A. CÎMPEANU, C. ANDREI
Morphologie und Eigenschaften der zur Herstellung der dünnen Filmen verwendeten Niederdruckpolyäthylen-Polypropylen — Gemische 473

L. GOLIAT, G. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCE. MAURER, R. STOICA
Verwendung des sulfatierten 2-Äthylhexylalkohols-Natriumsalz zur Konditionierung der Waschmittel durch das Atomisierungs- und Pulverisierungssystem — Kaltvermischen 479

M. PARAIRA, M. CALVET CÓRNET
Beziehung zwischen der Polarität der homologen primären Alkohole und der Konduktivität des Systems Alkohol-Eisen (III)-hexathyocianoferat (III) 483

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS
Reaktionen der koordinierten Liganden. XIII. Polymerisation der Alkine mit Aluminium-organischen Derivaten 485

C. CIUGUREANU, C. H. BUDEANU
Komplexe Kombinationen des Nickels mit Polythyosemicarbaziden 488

C. HAGIU, M. TALABĂ, D. NICHIŢOIU
Thermische Analyse des Warmammonisierungsprozesses der Orthophosphorsäure 492

I. VODNAR
Methode und Laboranlage zur Herstellung und Absoprtion des Schwefeltrioxyds 499

N. CALU, I. SANDU
Herstellung des Wasserstoffs aus dem Wasser durch thermochemische Zyklen mit Verwendung von nichtstökiometrischen Manganoxyden 503

O. FLOAREA, G. JINESCU, M. MIHAI
Methode und Rechnungsmodell für die viskose Strömung über eine Kugel 506

T. BADEA, E. M. RUS, M. NICOLA, L. ONICIU, S. STERNBERG, V. BRÎNZOI
Zink-Luft-Akkumulator 511

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ
Untersuchung des Zersetzungsprozesses des Kalciumcorbonats mit dem Ammoniumchlorid. III. Modellierung des Prozesses 515

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Kontinuierliche Fluidiserung mit einem Differentialkontakt. III. Anwendung des Disperionsmodels auf die Strömung der Feststoffe 522

KURZBERICHTE

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE
Reduktion der Nitrosoiminobarbiturinsäure zu 4,5-Diaminourakryl 530

S. MATEI, L. LENŢA, T. MENDEL, M. SCLIFOS
Grignardsche Reaktion mit 4-Chlor-1-Methylpiperidin 531

I. BALASANIAN, S. PETRESCU
Physikalische Eigenschaften des Systems H_2O—H_3PO_3. Die Viskosität 532

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Çhemische Kombinat Rîmnicu—Vîlcea

SOMMAIRE

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Recherches sur la hydrolyse des nitryles. Hydrolyse alcaline de quelques nitryles alpha, béta-nonsaturés, dérivés du benzylidène-*p*-chlor-phénylacétonitryle 461

M. IOVU, E. TUDORACHE
Terephtal-bishydrazidones 465

C. I. CHIRIAC
Benzoxazoles de *o*-aminophénol et acides carboxyliques 471

V. DOBRESCU, G. ANDREI, V. CONSTANTINESCU, A CÎMPEANU, C. ANDREI
Morphologie et propriétés des mélanges polyéthylène basse densité-polypropylène, employés à l'obtention de filmes minces 473

L. GOLIAT, G. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU E. MAURER, R. STOICA
Utilisation de l'alcool 2-éthyle hexylique sulfaté — sel de sodium dans le conditionnement des détergents par le système d'atomisation et de pulvérisation — mélangeage à froid 479

M. PARAIRA, M. CALVET CORNET
Relation entre la polarité des alcools primaires homoloques et la conductivité du système alcool-hexathiocyanoferrate (III) de fer (III) 483

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS
Réactions des ligands coordinés. XIII. Polymérisation des alcynes à derivés d'aluminium organiques 485

C. CIUGUREANU, C. H. BUDEANU
Combinaisons complexes du nickel à polythiosemicarbazides 488

C. HAGIU, M. TALABĂ, D. NICHIŢOIU
Analyse thermique du processus d'ammonisation à chaud de l'acide orto-phosphorique 492

I. VOINAR
Méthode et installation de laboratoire pour l'obtention et l'absorption du trioxyde de soufre 499

N. CALU, I. SANDU
Obtention de l'hydrogène de l'eau par cycles thermochimique en utilisant les oxydes nonstoechiométriques du manganèse 503

T. BADEA, E. M. RUS, M. NICOLA, L. ONICIU, S. STERNBERG, V. BRÎNZOI
Accumulateur zinc-air 511

O. FLOAREA, G. JINESCU, M. MIHAI
Méthode et modèle de calcul pour l'écoulement visqueux au-dessus d'une sphère 506

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ
Etude du processus de décomposition du carbonate de calcium avec chlorure d'ammonium. III. Modelage du processus 515

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. III. Application du modèle de dispersion à l'écoulement des solides 522

BRÈVES COMMUNICATIONS

E. CADIŞ, A. V. GHEORGHE
Réduction de l'acide nitrozoïminobarbiturique à 4,5-diaminouracryl 530

S. MATEI, L. LENŢA, T. MENDEL, M. SCLIFOS
Réaction Grignard à 4-chlor-l-méthylpipéridine 531

I. BALASANIAN, S. PETRESCU
Propriétés physiques dans le système H_2O—H_3PO_3. Viscosité 532

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat Chimique Rîmnicu—Vîlcea

recenzii

E. A. BRATU: **Operaţii şi utilaje în ingineria chimică**, vol. III. Ed. Tehnică, Bucureşti 1985, 271 pag.

Cartea reprezintă o nouă ediţie a lucrării „Operaţii şi utilaje în industria chimică", revizuită şi completată. Se adresează, în principal, studenţilor de la facultăţile de tehnologie chimică şi mecanică şi este utilă studenţilor de la facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice, inginerilor din institutele de cercetare şi proiectare din sectorul chimic, petrolier, farmaceutic şi alimentar.

Cartea studiază transferul de masă prin sistemul operaţiilor unitare.

În capitolul al 25-lea se deduc ecuaţiile care descriu cîmpul de concentraţie în sisteme omogene şi se definesc mărimile principale care caracterizează transportul de substanţă. Pentru sistemele eterogene, se face o sumară prezentare a teoriilor transferului de masă interfazic şi a relaţiilor de calcul pentru coeficienţii parţiali şi totali de transfer de masă. În finalul capitolului, pe baza similitudinii şi analizei dimensionale, se deduc principalele criterii de similitudine pentru caracterizarea transportului de substanţă. Studiul absorbţiei, este subiectul capitolului al 26-lea. Se prezintă echilibrul interfazic gaz — lichid. Modelului fizic şi matematic al acestui echilibru i se asociază tabelele cu constantele modelului pentru diferite sisteme şi cu dependenţa acestora de parametri de stare. Problemele legate de calculul şi determinarea experimentală a coeficienţilor de transfer de masă sînt tratate în subcapitolul referitor la dinamica absorbţiei. Dimensionarea coloanelor de absorbţie cu umplutură sau cu talere, se face prin soluţionarea modelului matematic compus din ecuaţiile de bilanţ de materiale ale componentului transferabil şi a celui de echilibru interfazic. Se prezintă metoda grafică de soluţionare, deoarece este mult mai sugestivă, mai rapidă şi facilitează înţelegerea tehnicii de dimensionare adoptată.

În paralel, se prezintă metoda de dimensionare bazată pe numărul unităţilor de transfer şi înălţimea unităţii de transfer, ca metodă rapidă şi deci de interes practic ingineresc. În continuare, sînt prezentate principalele tipuri de absorbere, clasificate după modul de contactare a celor două faze şi se fac consideraţii asupra chemosorbţiei şi a problemelor legate de raportul dintre viteza de reacţie şi viteza procesului de transfer de masă.

Capitolul al 27-lea al lucrării studiază distilarea şi rectificarea, ca principale operaţii unitare pentru separarea componenţilor unui amestec omogen pe baza diferenţei de volatilitate. Se prezintă, în acest scop, legile de echilibru interfazic vapori — lichid şi se definesc mărimile caracteristice pentru amestecuri ideale şi neideale de componenţi. Se discută amestecurile binare ideale apoi neideale, se analizează problemele amestecurilor azeotrope, a sistemelor nemiscibile şi parţial miscibile şi, în final, a amestecurilor multiple. Prezentarea este completată de diagrame şi tabele pentru caracterizarea unui număr mare de sisteme.

Distilarea simplă sau diferenţială este analizată pentru amestecuri binare şi multiple. Modelul matematic al operaţiei, scris în regim tranzitoriu, este soluţionat în două cazuri particulare: cînd echilibrul interfazic este cunoscut şi cînd volatilitatea relativă este constantă.

Pe acelaşi principiu este analizată şi distilarea în echilibru sau integrală. Rectificarea continuă a amestecurilor binare, operaţia unitară cu largi aplicaţii în industria chimică, este tratată în mod analog cu absorbţia. Se scrie modelul matematic al operaţiei şi se soluţionează grafic prin metoda McCabe-Thiele. Se analizează influenţa stării termice a alimentării asupra performanţelor coloanei de rectificare.

Rectificare discontinuă, în variantele cu reflux constant şi cu concentraţie constantă a distilatului este caracterizată în scopul determinării numărului de talere.

O atenţie deosebită se acordă rectificării amestecurilor multiple, distilării azeotrope şi extractive, datorită importanţei aplicaţiilor practice ale acestor operaţii. Principalele tipuri de coloane de rectificare şi consideraţii asupra dimensionării sînt prezentate în finalul acestui capitol alături de tipurile de instalaţii pentru rectificarea aerului şi distilarea moleculară.

Capitolul al 28-lea analizează operaţia unitară de sublimare, prin prezentarea diagramei fazelor, a procedeelor de sublimare, a metodelor de dimensionare şi a instalaţiilor utilizate preponderent în industria chimică.

Capitolul al 29-lea se ocupă de adsorbţie ca operaţie de separare, purificare sau recuperare. În acest sens, sînt prezentate consideraţii asupra echilibrului de adsorbţie, a teoriilor şi cineticii adsorbţiei şi a principalilor adsorbanţi utilizaţi în practica industrială, precum şi procedee şi aparate specifice adsorbţiei.

Capitolul al 30-lea studiază extracţia lichid — lichid. Se prezintă consideraţii asupra echilibrului în sisteme ternare, procedee generale de extracţie împreună cu principiile de modelare ale acestora şi principalele tipuri de extractoare.

Capitolul al 31-lea este dedicat fluidizării ca tehnică de lucru în ingineria chimică prin care se realizează intensificarea operaţiilor unitate gaz — solid. Se fac consideraţii teoretice asupra fluidizării şi transferului termic şi de masă în strat fluidizat şi se analizează principalele tipuri de aparate; se prezintă variantele fluidizării: vibrarea stratului fluidizat şi fluidizarea cu strat străpuns.

Lucrarea se încheie cu un capitol referitor la analogia proceselor de transfer în care se prezintă elementele comune şi mecanismele proceselor de transport, precum şi principalele modalităţi de intensificare ale acestora.

Cartea cuprinde pentru fiecare capitol exemple de calcul care contribuie la înţelegerea fenomenelor studiate şi un număr mare de diagrame şi tabele şi se remarcă prin expunere clară, de nivel superior, este concisă şi bine sistematizată.

MIHAELA MIHAI

DINU ZĂVOIANU
SPIRIDON MOGA GHEORGHE
OLGA CUZA

Cercetări asupra hidrolizei nitrililor

Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden-*p*-clorfenilacetonitril

C.Z.: 542.938:547.338

Pentru a studia influența unor efecte electronice, care intervin în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor, se urmărește comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden-p-clorfenilacetonitril. Pe baza constantelor de hidroliză alcalină, s-au calculat parametrii de activare corespunzînd stării de tranziție a reacției.

In order to study the influence of the electronic effects, which show up in the alkaline hydrolysis of the nitriles, we have had in view the behaviour of some unsaturated alpha, beta-nitriles, derivatives of benzilydene-p-chlorophenylacetonitrile, in the alkaline hydrolysis reaction. Starting from the alkaline hydrolysis constants, the activation parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

Для того, чтобы установить влияние некоторых электронных эффектов, выступающих в реакции щелочного гидролиза нитрилов, изучается поведение в реакции щелочного гидролиза некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-хлорфенил-ацетонитрила. На основе констант щелочного гидролиза рассчитывались параметры активации, соответствующие переходного состояния реакции.

Într-o serie de note [1—5] s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici alfa, beta-nesaturați, în vederea stabilirii unor relații privind influența pe care o au diverșii substituenți din nucleul aromatic asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

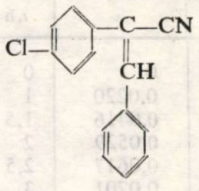
S-a constatat că, în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturați, se manifestă efectele electronice respingătoare sau atrăgătoare de electroni exercitate de către substituenții nucleului aromatic.

În continuarea cercetărilor, în această notă sînt prezentate influențele constatate la hidroliza alcalină a unei serii de nitrili alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden-*p*-clorfenil-acetonitril.

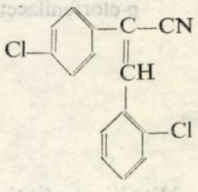
Nitrilii studiați din punct de vedere cinetic sînt următorii:

— *p*-clorfenilacetonitrilul $Cl-C_6H_4-CH_2-CN$

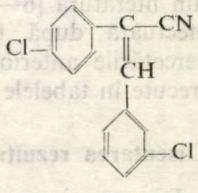
— benziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



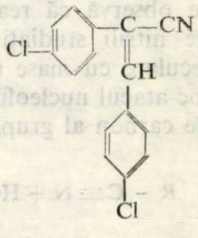
— *o*-clorbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



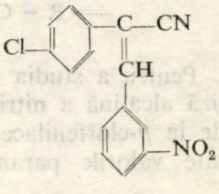
— *m*-clorbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



— *p*-clorbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul

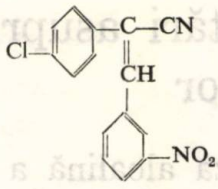


— *o*-nitrobenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul

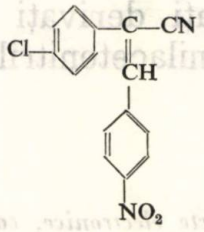


Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU și dr. chim. OLGA CUZA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

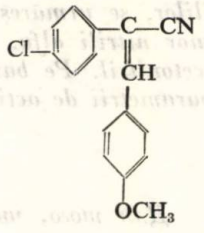
— *m*-nitrobenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



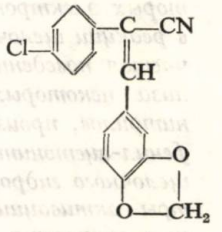
— *p*-nitrobenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



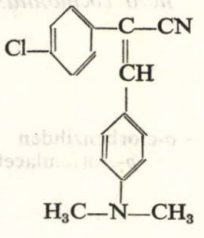
— *p*-metoxibenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



— 3,4-dioximetilbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



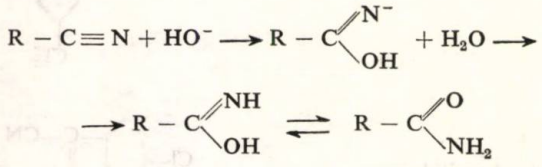
— *p*-dimetilaminobenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul



Nitrilii studiaţi au fost sintetizaţi conform datelor din literatură [6—9], iar hidroliza lor alcalină a fost efectuată după tehnica experimentală folosită în cercetările anterioare [10]. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Discutarea rezultatelor

Din examinarea datelor cuprinse în tabelele 1 şi 2, se observă că reacţia de hidroliză alcalină a seriei de nitrili studiaţi urmează mersul reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce arată că are loc atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcţionale nitril:



Pentru a studia comportarea în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturaţi derivaţi de la *p*-clorfenilacetonitril, în tabelul 3 sînt prezentate valorile parametrilor de activare, energiei de

Tabelul 1

HIDROLIZA NITRILILOR LA 99,8°C
$a = 0{,}2480$ mol/l; $b = 0{,}9980$ mol/l

p-Clorfenilacetonitril		Benziliden-*p*-clorfenil-acetonitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-clor-fenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,66	0,0780	1	0,0233	0,5	0,0145
1	0,1075	2	0,0436	1	0,0259
1,33	0,1240	3	0,0584	1,5	0,0353
1,66	0,1360	4	0,0800	2,5	0,0526
				5	0,0666
$k_{mediu} = 0{,}570 \pm 0{,}05$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}088 \pm 0{,}02$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}100 \pm 0{,}01$ l/mol·h	

m-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*o*-Nitrobenziiliden-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0200	1	0,0278	0,5	0,0070
2	0,0400	1,5	0,0380	1	0,0133
3	0,0560	2,5	0,0580	1,5	0,0204
4	0,0660	5	0,0930	2	0,0245
5	0,0730			3	0,0317
$k_{mediu} = 0{,}085 \pm 0{,}01$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}111 \pm 0{,}01$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}054 \pm 0{,}002$ l/mol·h	

m-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Metoxibenziliden-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0045	0,5	0,0080	0,5	0,0131
1,5	0,0243	1	0,0140	1,5	0,0375
1,75	0,0267	1,5	0,0210	2	0,0470
2	0,0304	2	0,0250	4	0,0741
2,25	0,0339	3	0,0325		
$k_{mediu} = 0{,}067 \pm 0{,}002$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}056 \pm 0{,}01$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}105 \pm 0{,}01$ l/mol	

3,4-Dioximetilenbenzili-den-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenzili-den-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
1	0,0220	1	0,0188
1,5	0,0416	1,5	0,0374
2	0,0529	2	0,0483
2,5	0,0617	2,5	0,0561
3	0,0701	3	0,0649
$k_{mediu} = 0{,}114 \pm 0{,}01$ l/mol·h		$k_{mediu} = 0{,}103 \pm 0{,}02$ l/mol·h	

Tabelul 2

HIDROLIZA NITRILILOR LA 117°C
a = 0,2480 mol/l; b = 0,9980 mol/l

p-Clorfenilacetonitril		Benziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0673	0,5	0,0315	0,75	0,0452
0,5	0,1201	1	0,0612	1	0,0583
0,75	0,1432	1,5	0,0832	1,25	0,0695
1	0,1545	2	0,0960	1,5	0,0800
k_{mediu} = 1,265 ± 0,02 l/mol·h		k_{mediu} = 0,270 ± 0.01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,273 ± 0,002 l/mol·h	

m-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0286	0,5	0,0348	0,25	0,0101
1	0,0581	0,75	0,0556	0,5	0,0182
1,5	0,0791	1	0,0716	0,75	0,0269
2	0,0915	1,25	0,0840	1	0,0315
2,5	0,1007	1,5	0,0973	1,25	0,0400
k_{mediu} = 0,253 ± 0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,345 ± 0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,152 ± 0,01 l/mol·h	

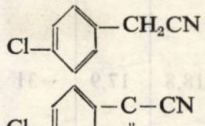
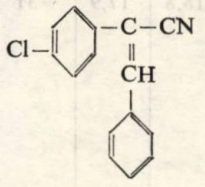
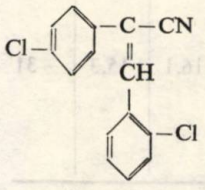
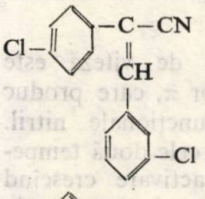
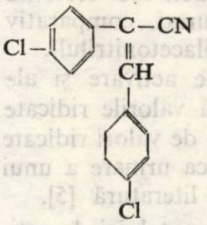
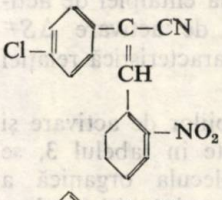
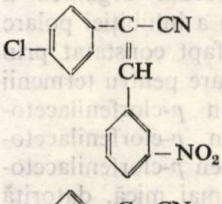
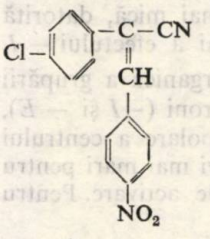
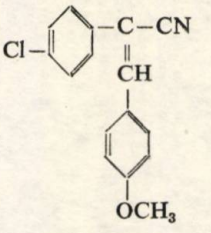
m-Nitrobenziliden-*p*-clo-fenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetoniltril		*p*-Metoxibenziliden-*p*-clor-fenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0221	0,25	0,0110	0,25	0,0153
0,75	0,0313	0,5	0,0187	0,5	0,0277
1	0,0415	0,75	0,0277	0,75	0,0428
1,25	0,0499	1	0,0322	1	0,0533
		1,25	0,0408	1,25	0,0617
k_{mediu} = 0,187 ± 0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,158 ± 0,01 l/mol·h		k_{mediu} = 0,245 ± 0,01 l/mol·h	

3,4-Dioximetilenbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
0,5	0,0358	0,25	0,0159
0,75	0,0567	0,5	0,0322
1	0,0729	0,75	0,0461
1,25	0,0860	1	0,0563
1,5	0,0987	1,25	0,0667
k_{mediu} = 0,349 ± 0,02 l/mol·h		k_{mediu} = 0,268 ± 0,02 l/mol·h	

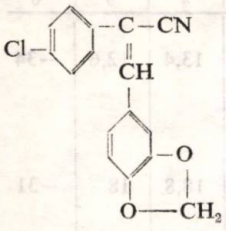
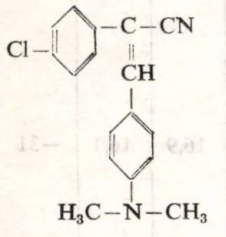
activare, entalpiei de activare şi entropiei de activare, calculate cu ajutorul constantelor de viteză.

Urmărind variaţia constantelor de viteză ale nitrililor alfa, beta-nesaturaţi comparativ cu *p*-clorfenilacetonitrilul se constată o scădere netă a constantelor de viteză la cele două temperaturi 99,8 şi 117°C.

Tabelul 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$ l/mol·h	$k_{117°C}$ l/mol·h	E, kcal/mol.	$\Delta H^{\neq}$, kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$, u.e.
1	2	3	4	5	6
	0,570	1,265	13,4	12,6	−34
	0,088	0,270	18,8	18	−31
	0,100	0,273	16,9	16,1	−31
	0,085	0,253	18,3	17,5	−30
	0,111	0,345	19,1	18,3	−31
	0,054	0,152	17,4	16,6	−29
	0,067	0,187	17,3	16,5	−30
	0,056	0,158	17,4	16,6	−29
	0,105	0,245	14,3	13,5	−31

Urmare tabelul 3

1	2	3	4	5	6
	0,114	0,349	18,8	17,9	−31
	0,103	0,268	16,1	15,3	−31

În general, scăderea constantelor de viteză este determinată de prezența electronilor π, care produc o polarizare inversă a grupării funcționale nitril. Ca urmare, constantele de viteză la cele două temperaturi scad simțitor, energia de activare crescînd pentru toți nitrilii alfa, beta-nesaturați, comparativ cu nitrilul de referință (*p*-clorfenilacetonitrilul).

Examinînd valorile entalpiilor de activare și ale entropiei de activare se constată că valorile ridicate ale entalpiei de activare sînt însoțite de valori ridicate ale entropiei de activare și invers, ca urmare a unui efect de compensare cunoscut în literatură [5].

Dacă se reprezintă grafic variația entalpiei de activare $\Delta H^{\neq}$ în funcție de entropia de activare $\Delta S^{\neq}$ (fig. 1) se obține o linie dreaptă caracteristică relației liniare entalpie — entropie.

Din examinarea valorilor entalpiilor de activare și entropiilor de activare consemnate în tabelul 3, se observă că introducerea în molecula organică a grupării clor conduce la o scădere a inhibiției polare a solvatării centrului de reacție, fapt constatat prin valori mici ale entropiilor de activare pentru termenii orto, meta și para-clorbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilii comparativ cu benziliden *p*-clorfenilacetonitrilul. În cazul meta-clorbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilului se constată o influență mai mică, datorită manifestării în poziția meta numai a efectului — *I*.

Prin introducerea în molecula organică a grupării nitro, puternic atrăgătoare de electroni (−*I* și − *E*), se constată favorizarea inhibiției polare a centrului de reacție, ceea ce conduce la valori mai mari pentru entalpia de activare și entropia de activare. Pentru

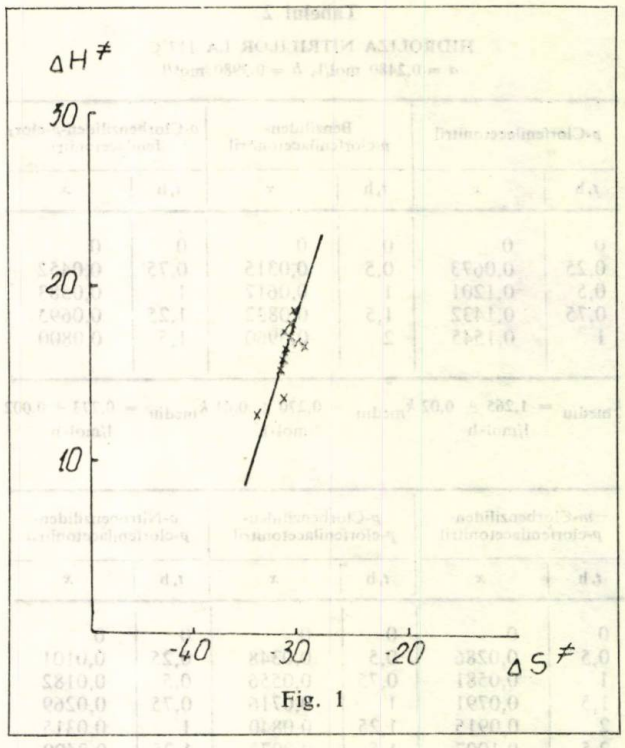


Fig. 1

poziția meta, se observă o diferență ca urmare a manifestării în această poziție numai a efectului — *I*.

În cazul celor trei termeni care prezintă substituenți respingători de electroni (*p*-metoxibenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul, 3, 4-dioximetilenbenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul și *p*-dimetilaminobenziliden *p*-clorfenilacetonitrilul) efectul + *E* determină o diminuare a inhibiției polare a solvatării centrului de reacție, parametrii de activare avînd valori mai mici.

În concluzie, în această lucrare s-au pus în evidență influențele diverșilor substituenți grefați pe nucleul aromatic, în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta-nesaturați.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry, Oil and Gas in Romania, nr. 4, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., Analele Univ. București, Seria Științelor Naturii, nr. 2, 1971, p. 183.
3. ZĂVOIANU, D. și CAVADIA, E., Rev. Chim. (București), **22**, nr. 8, 1971, p. 464.
4. ZĂVOIANU, D. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. ZĂVOIANU, D., SPIRIDON-MOGA, G. și CUZA, O. Rev. Chim. (București), 36, nr. 5, 1985, p. 389.
6. SCHORR, M., LEDITSCHE, H., FUSSGAENGER, R. și BAUER, F., Brevet R.F.G., nr. 1103—936/1961.
7. CSUROȘ, Z., DEAK, G. și SZOLNOKI, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 33, 1962, p. 341.
8. JERUMANIS, S. Și BRUYLANTS, A., Bull. Soc. Chim. Belges, **72**, 1963, p. 69.
9. BUU-HOI, NG. PH. și XUONG, NG. D., Bull. Soc. Chim. France, 1957, p. 650.
10. ANGELESCU E., VASILIU G., ZĂVOIANU D. și NAN F., Studii și cercetări de chimie, Ed. Academiei R. P. R., 3, 1961, p. 359.

Intrat în redacție: 25.IX.1985

MIRCEA IOVU
ELENA TUDORACHE

Tereftal-bishidrazidone

C. Z.: 547.398.6

S-a considerat că acţiunea de protecţie a dihidrazidelor N-substituite, ca tereftalil-bis(2-benzilidenhidrazida), care protejează poliolefinele de efectul prooxidativ al unor metale, poate fi influenţată de existenţa şi natura unor substituenţi pe nucleul benzenic sub formă de radical benziliden. Pentru sinteza noilor tereftalil-bis (2-benzilidenhidrazide), denumite hidrazidone, s-a folosit reacţia de condensare a tereftalildihidrazidei cu aldehide aromatice. Structura moleculară a tereftal-bis(hidrazidonelor) dedusă din ecuaţiile reacţiilor de sinteză a fost dovedită cu ajutorul spectrometriei în UV, IR şi de RMN.

It has been considered that the protecting quality of the N-substituted dihydrazides, as for instance terephtallyl-bis(2-benzilydenehydrazide), which protect the prooxidating effect of some metals, may be influenced by the presence and the condition of some substituents on the benzene ring, under the form of benzilydene radical. For the synthesis of the new terephtallyl-bis(2-benzilydenehydrazides), named hydrazidones, the condensating reaction of terephtallyl dihydrazide with aromatic aldehydes was used. The molecular structure of the terephtal-bis(hydrazidones) deduced from the equations of the synthesis reactions was studied by means of UV, IR and RMN spectrometry.

Н-замещенные дигидразиды, такие как терефталил-бис (2-бензилиден-гидразид) защищая полиолефины от проокислительного эффекта некоторых металлов, считали, что защитное действие может зависеть от существования и природы некоторых заместителей в бензольном кольце в виде бензилиден радикала. Для синтеза новых терефталил-бис(2-бензилиденгидразидов), названные гидразидонами, использовали реакцию конденсации терефталилгидразида с ароматическими альдегидами. Молекулярная структура теретфталил бис(гидразидонов), выведенная из уравнений реакций синтеза была подтверждена с помощью УФ, ИК и ЯМР спектрометрии.

Sinteza tereftal-bishidrazidonelor

Dihidrazidele N-substituite ale acizilor dicarboxilici — succinic, glutaric, adipic, sebacic, ftalic şi tereftalic — protejează, poliolefine ca: polietilena, polipropilena sau copolimerii lor de efectul pro-oxidativ al metalelor, îndeosebi al cuprului, dacă sînt adăugate maselor de formare [1].

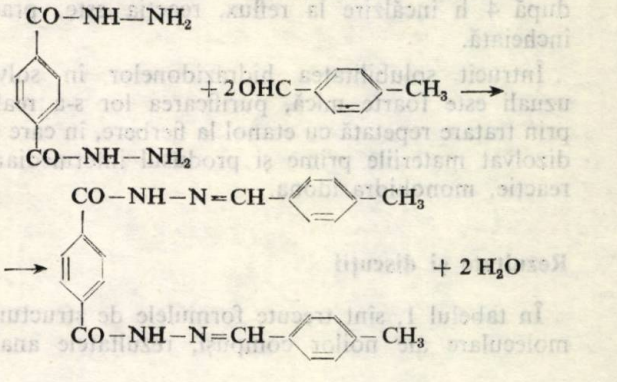
Hidrazidele 2-substituite $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-N=CH-$ sînt foarte stabile termic şi pentru că se obţin prin condensarea hidrazidelor acizilor carboxilici cu aldehide, sînt numite hidrazidone.

Dintre dihidrazidonele menţionate ca antioxidanţi [1], un interes deosebit prezintă tereftalil-bis(2-benzilidenhidrazida), care se poate obţine pornind de la dimetiltereftalat, fabricat în cantităţi mari.

S-a considerat că întrucît acţiunea antioxidantă poate fi influenţată de existenţa şi natura unor substituenţi pe restul de benziliden, prezintă interes sinteza unor tereftalil-dihidrazidone nemenţionate în literatură, care să conţină pe radicalul benziliden diferiţi substituenţi, ca:

$-CH_3$, $-OH$, $-O-CH_3$, $-O-C_2H_5$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$.

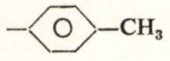
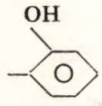
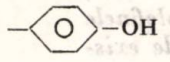
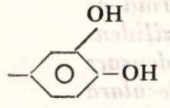
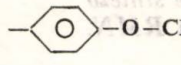
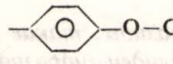
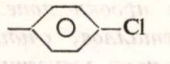
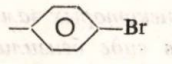
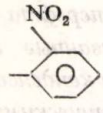
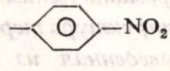
Pentru sinteza noilor tereftalil-dihidrazidone s-a folosit reacţia de condensare a tereftalildihidrazidei cu aldehidele aromatice în etanol, ca, de exemplu:



Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU şi dr. chim. ELENA TUDORACHE, Institutul de Medicină şi Farmacie — Bucureşti. Facultatea de Farmacie.

Tabelul 1

Ar–CH=N–NH–CO–C$_6$H$_4$–CO–NH–N=CH–Ar

Nr. crt.	Ar	Formula moleculară / masa moleculară	C, % calculat / găsit	H, % calculat / găsit	N, % calculat / găsit	η, %
1		$C_{24}H_{22}O_2N_4$ 398	72,36 / 72,27	5,03 / 5,63	14,07 / 14,53	63,8
2		$C_{22}H_{18}O_4N_4$ 402	65,66 / 65,99	4,47 / 4,50	13,93 / 13,83	30,5
3		$C_{22}H_{18}O_4N_4$ 402	65,66 / 65,61	4,47 / 4,15	13,93 / 13,49	81,0
4		$C_{22}H_{18}O_6N_4$ 434	60,83 / 60,54	4,16 / 3,95	12,90 / 12,43	82,0
5		$C_{24}H_{22}O_4N_4$ 430	66,97 / 67,29	5,11 / 5,17	13,03 / 12,79	90,2
6		$C_{26}H_{26}O_4N_4$ 458	68,12 / 68,54	5,68 / 6,10	12,22 / 12,73	88,64
7		$C_{22}H_{16}O_2N_4Cl_2$ 439	60,13 / 60,42	3,64 / 3,81	12,75 / 12,48	85,5
8		$C_{22}H_{16}O_2N_4Br_2$ 528	50,01 / 50,49	3,03 / 3,40	10,60 / 10,37	80,7
9		$C_{22}H_{16}O_6N_6$ 460	57,03 / 56,74	3,48 / 3,97	18,26 / 17,71	63,0
10		$C_{22}H_{16}O_6N_6$ 460	57,03 / 57,45	3,48 / 3,69	18,26 / 17,92	80,5

Dihidrazida acidului tereftalic a fost obținută prin tratarea dimetiltereftalatului cu hidrat de hidrazină, în exces, folosind etanolul ca solvent.

Sinteza tereftalil-bis(2-benzilidenhidrazidei) este menționată într-un brevet [1], între alți compuși, dar produsul nu este caracterizat fizic sau chimic. De aceea în această lucrare a fost efectuată sinteza acestui compus și a fost caracterizat fizic; compusul fiind cel mai simplu, interpretarea spectrelor este mai ușoară și de referință.

Hidrazidonele precipită în mediul de reacție și după 4 h încălzire la reflux, reacția este, practic, încheiată.

Întrucît solubilitatea hidrazidonelor în solvenți uzuali este foarte mică, purificarea lor s-a realizat prin tratare repetată cu etanol la fierbere, în care s-au dizolvat materiile prime și produsul intermediar de reacție, monohidrazidona.

Rezultate și discuții

În tabelul 1, sînt trecute formulele de structură și moleculare ale noilor compuși, rezultatele analizei elementare și randamentele. Noii compuși nu pot fi caracterizați prin temperaturile de topire, întrucît, acestea fiind foarte ridicate ei se descompun înainte de atingerea lor. Se prezintă sub forma unor pulberi amorfe de culoare galben-bej pînă la brun deschis, în funcție de natura substituenților.

Randamentele la reacția de condensare a tereftalil-dihidrazinei cu diferite aldehide aromatice depind de poziția substituenților pe nucleul benzenic. Cînd substituenții sînt identici, izomerul para se obține cu randamente mai mari decît izomerul orto, fapt explicat de împiedicarea sterică dar și de solubilitatea mai mare a izomerului orto și pierderea lui la purificare.

Structura moleculară

1. *Spectre de excitație electronică*

Faptul că tereftalil-bishidrazidonele absorb în UV, la lungimi de undă mari trecînd spre vizibil duce la concluzia că moleculele formează un sistem policon-

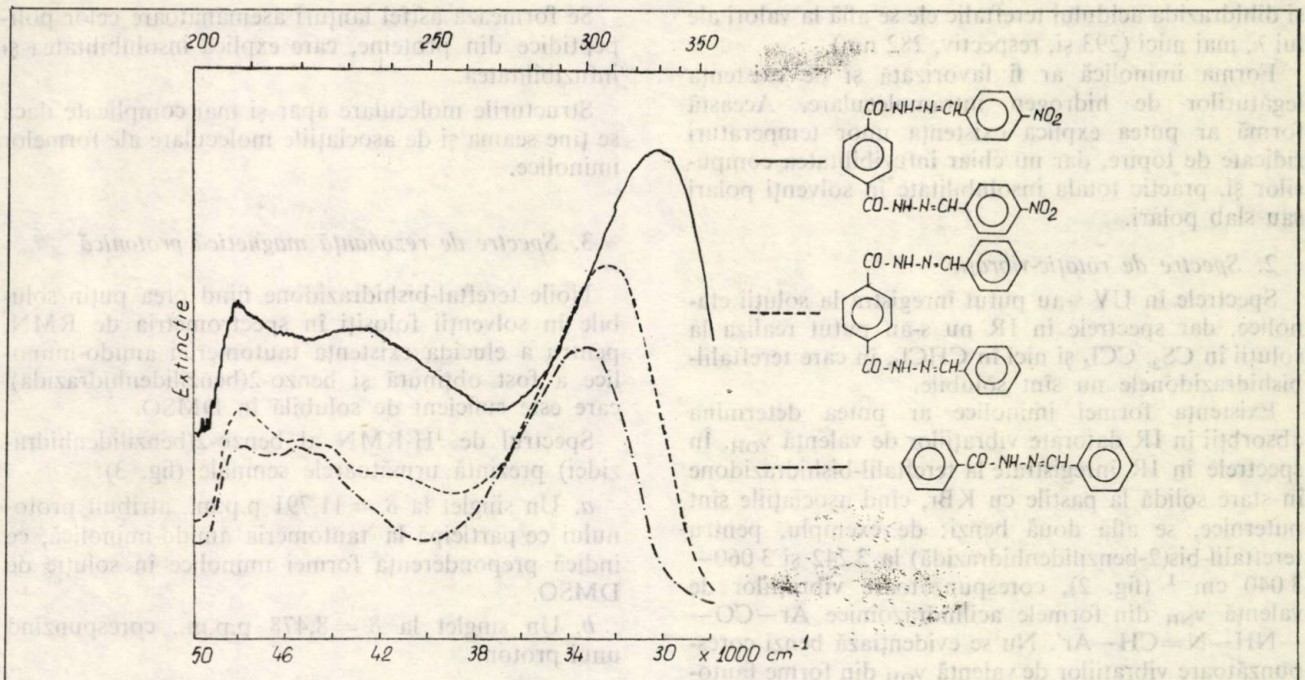
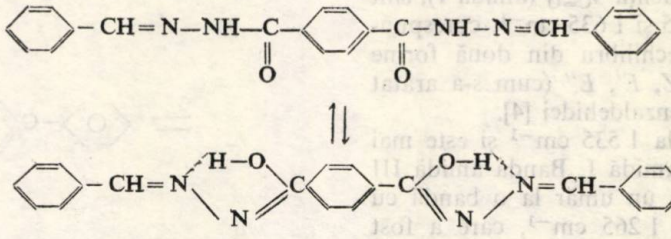


Fig. 1. Spectrele în UV ale tereftalil-bis-2-(4'-nitro) benzilidenhidrazidei, tereftalil-bis-(2-benzilidenhidrazidei) şi ale benzo-2(benzilidenhidrazidei).

jugat, care s-ar produce în urma tautomeriei, ca de exemplu:



S-a considerat că în acest caz ar putea exista o astfel de tautomerie, care la amidele nesubstituite la azot nu se produce.

Bis(2-benziliden)-hidrazida acidului tereftalic, la care nucleele benzenice nu au substituenţi, absoarbe la 203, 241 şi 301 nm (fig. 1). Banda de tip benzenoid de la 301 nm ar putea fi atribuită însă şi nucleului benzenic paradisubstituit, deşi la tereftalatul de dimetil

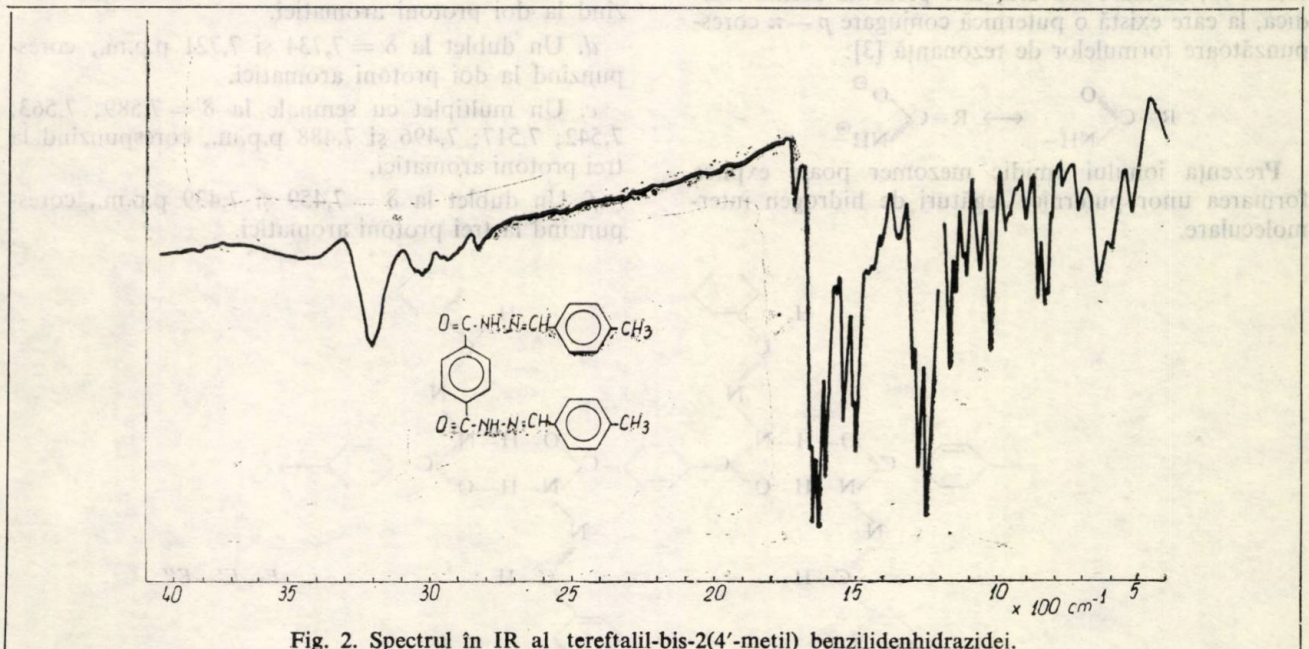


Fig. 2. Spectrul în IR al tereftalil-bis-2(4'-metil) benzilidenhidrazidei.

şi dihidrazida acidului tereftalic ele se află la valori ale lui λ, mai mici (293 şi, respectiv, 282 nm).

Forma iminolică ar fi favorizată şi de existenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare. Această formă ar putea explica existenţa unor temperaturi ridicate de topire, dar nu chiar infuzibilitatea compuşilor şi, practic totala insolubilitate în solvenţi polari sau slab polari.

2. *Spectre de rotaţie-vibraţie*

Spectrele în UV s-au putut înregistra la soluţii etanolice, dar spectrele în IR nu s-au putut realiza la soluţii în CS_2, CCl_4 şi nici în $CHCl_3$, în care tereftalil-bishidrazidonele nu sînt solubile.

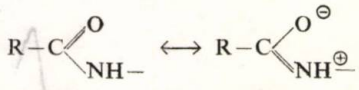
Existenţa formei iminolice ar putea determina absorbţii în IR datorate vibraţiilor de valenţă ν_{OH}. În spectrele în IR, înregistrate la tereftalil-bishidrazidone în stare solidă la pastile cu KBr, cînd asociaţiile sînt puternice, se află două benzi: de exemplu, pentru tereftalil-bis(2-benzilidenhidrazidă) la 3 242 şi 3 060—3 040 cm^{-1} (fig. 2), corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ν_{NH} din formele acilhidrazoinice Ar—CO—NH—N=CH—Ar'. Nu se evidenţiază benzi corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ν_{OH} din forme tautomere oxiazinice Ar—COH=N—N=CH—Ar'.

Banda de la 3 242 cm^{-1} este intensă, în schimb banda de la 3 060 cm^{-1} este slabă şi se suprapune peste benzile corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ν_{CH}, şi mai slabe, ale nucleelor benzenice.

Datorită vibraţiilor de valenţă $\nu_{C=O}$ (amidă I), sînt prezente două benzi la 1 645 şi 1 635 cm^{-1}, corespunzătoare unui amestec în echilibru din două forme sin-izomere, *E*, *E'*, *E''* şi *Z*, *E'*, *E''* (cum s-a arătat pentru benzoilhidrazona benzaldehidei [4].

Banda amidă II se află la 1 535 cm^{-1} şi este mai puţin intensă decît banda amidă I. Banda amidă III este şi mai slabă, apare ca un umăr la o bandă cu maximum de absorbţie la 1 265 cm^{-1}, care a fost atribuit vibraţiei de valenţă C—O, cu atomul de carbon hibridizat sp^2 din formele iminolice.

Existenţa benzilor amidă I, II şi III duce la concluzia că, în mare măsură, este prezentă forma amidică, la care există o puternică conjugare $p—\pi$ corespunzătoare formulelor de rezonanţă [3]:



Prezenţa ionului amidic mezomer poate explica formarea unor puternice legături de hidrogen intermoleculare.

Se formează astfel lanţuri asemănătoare celor polipeptidice din proteine, care explică insolubilitatea şi infuzibilitatea.

Structurile moleculare apar şi mai complicate dacă se ţine seama şi de asociaţiile moleculare ale formelor iminolice.

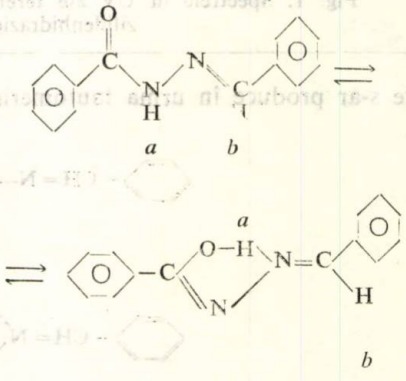
3. *Spectre de rezonanţă magnetică protonică*

Noile tereftal-bishidrazidone fiind prea puţin solubile în solvenţii folosiţi în spectrometria de RMN, pentru a elucida existenţa tautomeriei amido-iminolice a fost obţinută şi benzo-2(benzilidenhidrazida), care este suficient de solubilă în DMSO.

Spectrul de ^{1}H-RMN al benzo-2(benzilidenhidrazidei) prezintă următoarele semnale (fig. 3):

a. Un singlet la $\delta = 11{,}791$ p.p.m., atribuit protonului ce participă la tautomeria amido-iminolică, ce indică preponderenţa formei iminolice în soluţie de DMSO.

b. Un singlet la $\delta = 8{,}478$ p.p.m., corespunzînd unui proton.



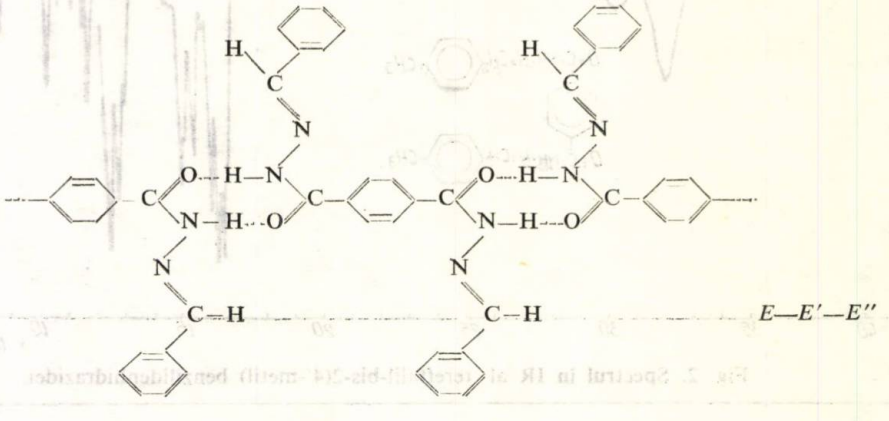
Z—E'—E''

c. Un dublet la $\delta = 7{,}928$ şi 7,903 p.p.m., corespunzînd la doi protoni aromatici.

d. Un dublet la $\delta = 7{,}734$ şi 7,721 p.p.m., corespunzînd la doi protoni aromatici.

e. Un multiplet cu semnale la $\delta = 7{,}589$; 7,563; 7,542; 7,517; 7,496 şi 7,488 p.p.m., corespunzînd la trei protoni aromatici.

f. Un dublet la $\delta = 7{,}459$ şi 7,439 p.p.m., corespunzînd la trei protoni aromatici.



E—E'—E''

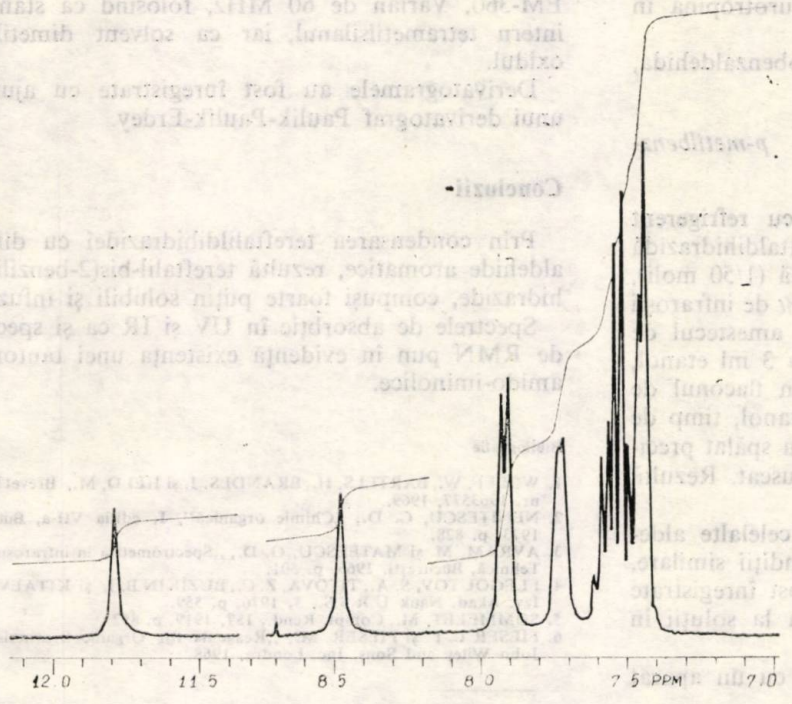


Fig. 3. Spectrul H^1RMN al benzo-2 (benzilidenhidrazidei).

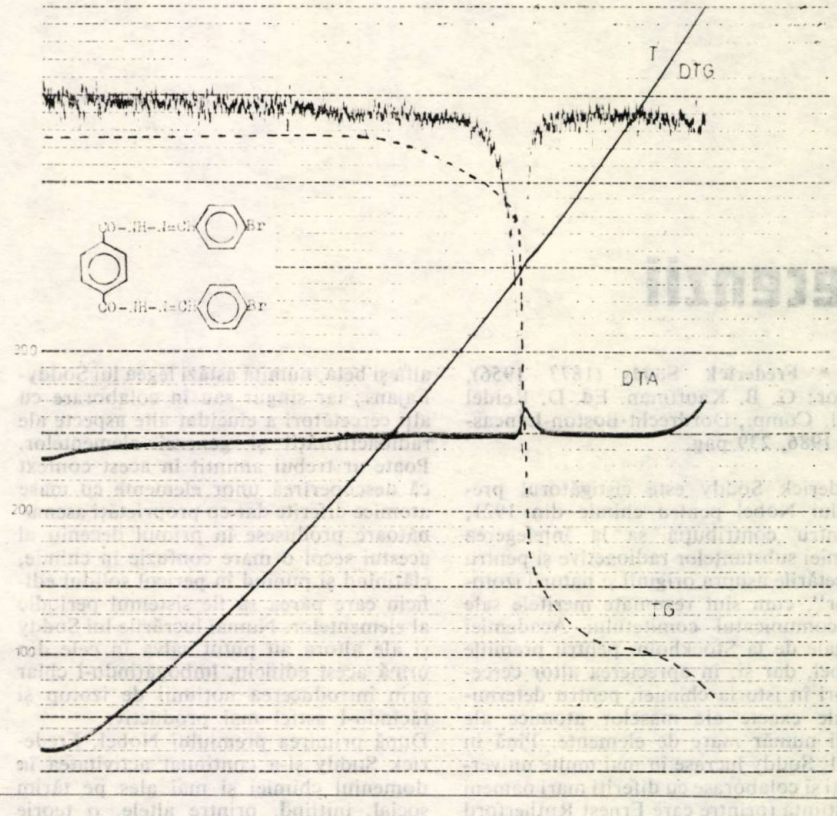


Fig. 4. Derivatograma tereftalil-bis-2 (4'-brom)benzilidenhidrazidei.

4. *Analiza termodiferențială*

Analiza derivatografică pune în evidență stabilitatea termică a tereftal-bishidrazidonelor pînă la 345°, cînd are loc unicul proces exoterm (fig. 4), indiferent de natura substituenților. Procesul exoterm este însoțit și de o puternică pierdere de masă. Nu au loc procese endoterme care să indice o transformare de stare.

Date experimentale

Dimetiltereftalatul utilizat a fost un produs tehnic indigen. Dihidrazida acidului tereftalic a fost obținută prin tratarea dimetiltereftalatului cu hidrat de hidrazină din import în exces.

4-Metilbenzaldehida a fost un produs din import. 2-Hidroxi, 4-hidroxi, 3,4-dihidroxi, 4-metoxi și 4-etoxibenzaldehida, produse din import.

4-Clor-benzaldehida a fost obţinută prin reacţia Sommelet din *p*-clor-benzilclorură şi urotropină în alcool—apă [5, 6].

4-Brom-benzaldehida, 2- şi 4-nitrobenzaldehida, produse din import.

Condensarea tereftaldihidrazidei cu p-metilbenzaldehida

Într-un flacon de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 1,94 g tereftaldihidrazidă (1/100 moli), 2,68 g *p*-metilbenzaldehidă (1/50 moli), şi 20 ml etanol. S-a încălzit cu *un radiant* de infraroşii la reflux, timp de 8 h. După răcire, amestecul de reacţie a fost filtrat, spălat pe filtru cu 3 ml etanol, după care a fost din nou introdus în flaconul de reacţie şi încălzit la reflux cu 20 ml etanol, timp de 2 h. După răcire, s-a filtrat din nou, s-a spălat precipitatul pe filtru cu 3 ml etanol şi s-a uscat. Rezultă 2,54 g, cu randament 63,8%.

Condensarea tereftaldihidrazidei cu celelalte aldehide aromatice a fost efectuată în condiţii similare. Spectrele de excitaţie electronică au fost înregistrate cu un aparat Specord Carl Zeiss-Iena la soluţii în etanol.

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un aparat Specord IR-75 pe pastile cu KBr.

Spectrele de RMN au fost înregistrate cu un aparat EM-360, Varian de 60 MHz, folosind ca standard intern tetrametilsilanul, iar ca solvent dimetilsulfoxidul.

Derivatogramele au fost înregistrate cu ajutorul unui derivatograf Paulik-Paulik-Erdey.

Concluzii

Prin condensarea tereftalildihidrazidei cu diferite aldehide aromatice, rezultă tereftalil-bis(2-benziliden) hidrazide, compuşi foarte puţin solubili şi infuzibili.

Spectrele de absorbţie în UV şi IR ca şi spectrele de RMN pun în evidenţă existenţa unei tautomerii amido-iminolice.

Bibliografie

1. WOLFF, W., BARTELS, H., BRANDES, J. şi HELD, M., Brevet R.F.G. nr. 1963577, 1969.
2. NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", I, ediţia VII-a, Bucureşti, 1973, p. 828.
3. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. D., „Spectrometria în infraroşu", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p. 501.
4. FLEGOUTOV, S. A., TITOVA, Z. C., BUZÎKIN B. I. şi KITAEV, I. P., Izv. Akad. Nauk U.R.S.S., 3, 1976, p. 559.
5. SOMMELET, M., Compt. Rend., 157, 1919, p. 852.
6. FIESER L. F. şi FIESER, M., „Reagents for Organic Synthesis", Ed. John Wiley and Sons, Inc. Londra, 1968.

Intrat în redacţie: 6.XI.1984

recenzii

* * * **Frederick Soddy** (1877—1956), editor: G. B. Kauffman. Ed. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1986, 239 pag.

Frederick Soddy este cîştigătorul premiului Nobel pentru chimie din 1921, „pentru contribuţia sa la înţelegerea chimiei substanţelor radioactive şi pentru cercetările asupra originii şi naturii izotopilor", cum sînt rezumate meritele sale în comunicatul comitetului Academiei Regale de la Stockholm pentru premiile Nobel, dar şi, în aprecierea altor cercetători în istoria chimiei, pentru determinările exacte ale maselor atomice ale unui număr mare de elemente. Pînă în 1921, Soddy lucrase în mai multe universităţi şi colaborase cu diferiţi mari oameni de ştiinţă (printre care Ernest Rutherford şi William Ramsay), pentru a pune bazele a ceea ce în viitor se va numi „chimia nucleară"; el a introdus noţiunea de izotop, găsind loc într-o aceeaşi căsuţă din tabelul lui Mendeleev pentru mai multe elemente cu proprietăţi chimice similare, dar cu mase atomice diferite, provenite din dezintegrarea radioactivă a altor elemente; concomitent cu Kasimir Fajans a descoperit apoi legea deplasării elementelor prin dezintegrare alfa şi beta, numită astăzi legea lui Soddy-Fajans; iar singur sau în colaborare cu alţi cercetători a elucidat alte aspecte ale radioactivităţii şi genezei elementelor. Poate ar trebui amintit în acest context că descoperirea unor elemente cu mase atomice diferite dar cu proprietăţi asemănătoare produsese în primul deceniu al acestui secol o mare confuzie în chimie, clătinînd şi punînd în pericol solidul edificiu care părea să fie sistemul periodic al elementelor. Numai lucrările lui Soddy şi ale altora au putut salva în cele din urmă acest edificiu, îmbogăţindu-l chiar prin introducerea noţiunii de izotop şi făcîndu-l astfel mai productiv.

După primirea premiului Nobel, Frederick Soddy şi-a continuat activitatea în domeniul chimiei şi mai ales pe tărîm social, iniţiind, printre altele, o teorie economică proprie sau militînd pentru vitalizarea simţului de răspundere a oamenilor de ştiinţă pentru consecinţele sociale ale cercetărilor lor.

Volumul recenzat cuprinde comunicările prezentate la o „Sesiune Soddy" ţinută în 1977 la Edinburgh, Scoţia, cu ocazia aniversării centenarului naşterii acestui strălucit chimist, cîteva materiale suplimentare legate de viaţa şi activitatea sa, precum şi o selecţie din articolele sale. Culegerea se deschide cu un articol al lui Soddy, intitulat „Transmutarea elementelor — o problemă vitală a viitorului". Ţinînd seama că acest articol a fost publicat pentru prima oară în 1912, reiese că autorul era perfect conştient încă de pe atunci de importanţa ştiinţifică, tehnologică şi economică a transmutării elementelor, consecinţele concrete ale căreia aveau să se facă simţite abia după 30 de ani, odată cu realizarea primelor reactoare nucleare şi a bombei atomice. Celelalte contribuţii, datorate unor oameni de ştiinţă sau istorici ai ştiinţei, abordează diferite aspecte ale activităţii lui Soddy, în contextul general al dezvoltării fizicii şi chimiei în prima jumătate a acestui secol; cîteva comunicări sînt, astfel, dedicate evoluţiei ideei de izotop şi de izomer, determinării exacte a masei atomice a plumbului de origine radioactivă, evoluţiei clasificării elementelor şi perturbărilor — şi în acelaşi timp clarificărilor — pe care descoperirea izotopilor şi a legilor deplasării elementelor de către Soddy şi alţi oameni de ştiinţă le-au adus în acest domeniu. Lucrarea oferă o lectură plăcută şi instructivă pentru toţi cei interesaţi de istoria ştiinţei, şi în special a radiochimiei.

A. BUTUCELEA

CONSTANTIN I. CHIRIAC

Benzoxazoli din *o*-aminofenol și acizi carboxilici

C.Z.: 547.787.3

Au fost sintetizați o serie de benzoxazoli 2- substituiți prin condensarea directă a o-aminofenolului cu acizi carboxilici, în prezență de etilenclorofosfit ca reactant la reflux (140—150°C), timp de 4—5 h.

Several 2-substituted benzoxazoles have been synthesized by direct condensation of o-aminophenole with carboxylic acids in the presence of ethylene chlorophosphite as a reflux reactant (140—150° C) for 4—5 hours.

Был синтезирован—ряд 2-замещенных бензоксазолов прямой конденсацией о-аминофенола с карбоксильными кислотами в присутствии этиленхлорфосфита в качестве флегмового реактанта (140—150°C), в течение 4—5 часов.

Se cunosc puține sinteze directe de benzoxazoli 2-substituiți din *o*-aminofenol și acizi carboxilici. Dintre acestea se pot aminti cele care folosesc ca reactanți: acid polifosforic [1, 2], ester polifosfat [3], fenildiclorofosfit [4] etc.

În comunicări anterioare s-a demonstrat eficacitatea etilenclorofosfitului în diferite condensări intermoleculare [5, 6], dar acest reactant nu este cunoscut pentru sinteze de benzoxazoli. În această lucrare se prezintă sinteza unei serii de benzoxazoli 2-substituiți, pornind direct de la acizi carboxilici, folosind etilenclorofosfitul, ca reactant.

Partea experimentală

2-Fenilbenzoxazol

La 2,18 g (0,02 moli) *o*-aminofenol și 2,44 g (0,02 moli) acid benzoic, se adaugă 4 ml (0,04 moli + + 10% exces) etilenclorofosfit și se încălzește sub agitare și refluxare (temperatura băii de încălzire, 140—150°C), timp de 4—5 h. Prin încălzire, suspensia de acid benzoic și *o*-aminofenol în etilenclorofosfit dispare, soluția devenind clară și, concomitent, are loc o degajare abundentă de acid clorhidric gazos. La sfîrșitul reacției, după îndepărtarea băii de încălzire, la soluția caldă se adaugă 10 ml N-metil-2-pirolidonă, pentru a împiedica cristalizarea prin răcire. Soluția astfel obținută se toarnă încet în 40—60 ml apă cu gheață sub agitare, cînd precipită 2-fenilbenzoxazolul. Se adaugă soluție de NaOH 10% pînă la $pH = 9-10$ și se filtrează. Precipitatul este spălat pe filtru cu soluție de HCl 10% și de 2—3 ori cu cîte 15—20 ml apă. După esorare cît mai completă, produsul este uscat la 40—50°C sub vacuum. Se obțin 2,8 g produs cu randament 72% față de acidul benzoic și *p.t.* 100—102°C, după recristalizare din alcool etilic (*p.t.* al amestecului cu produs pur necoborît).

Analiză:

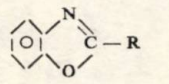
— calculat pentru $C_{13}H_9NO$; C.80.00; H.4.61; N.7.17%;

— găsit: C.79.45; H.4.41; N.7.09%.

În condiții similare au fost sintetizați și ceilalți benzoxazoli prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

BENZOXAZOLI 2-SUBSTITUIȚI DIN *O*-AMINOFENOL ȘI ACIZI CARBOXILICI FOLOSIND ETILENCLOROFOSFITUL CA REACTANT

 R =	Benzoxazoli [a]		
	randament [b], %	*p.t.* [c], °C	*p.t.* din indicații bibliografice, °C
Fenil	72	100—102	102—103 [8]
p-Metoxifenil	77	98—100	100—101 [8]
p-Bromfenil	68	156—158	158 [9]
p-Clorfenil	65	150—152	150—151 [8]
p-Tolil	79	115—117	115—116 [8]
Benzil	66	P.f. 324—6/750 mm	325/750 mm [d]
o-Clorfenil	63	71—73	72 [9]
2.4-Diclorfenil	61	118—120	119 [9]

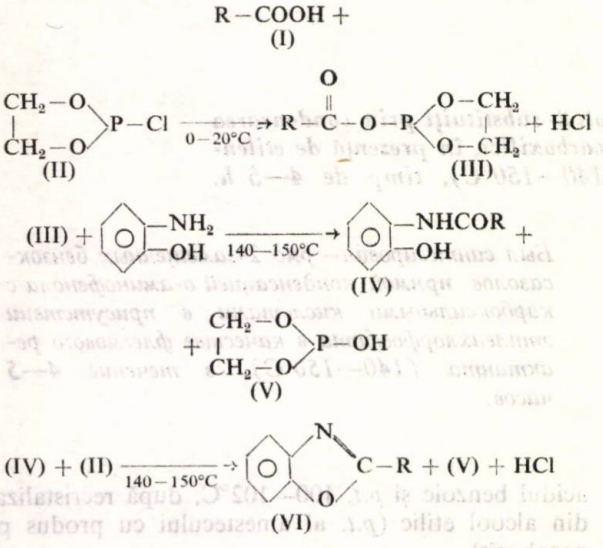
a) Produșii au fost identificați prin compararea p.t. și a spectrelor în IR cu mostre autentice.
b) Randamente calculate față de acidul carboxilic folosit.
c) După recristalizare.
d) Din „Beilstein Handbuch der Organischen Chemie", 27, ser. I, p. 236

Dr. ing. CONSTANTIN I. CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Interpretarea rezultatelor

În general, prin încălzirea unei soluții formată din: 1 mol *o*-aminofenol, 1 mol acid carboxilic și 2 moli etilenclorofosfit, rezultă benzoxazolul respectiv. Folosirea unui exces de 10—15% reactant a contribuit la mărirea randamentului.

Pentru procedeul studiat, se propune următoarea schemă de reacții:



După cum se observă, reacția de condensare directă studiată are trei stadii:

— în primul stadiu, acidul carboxilic (I) reacționează cu etilenclorofosfitul (II), rezultînd etilenacilfosfitul (III) „in situ", care poate fi considerat ca anhidrida mixtă a acidului etilenfosforos cu acidul carboxilic respectiv și, din acest motiv, prezintă o reactivitate înaltă;

— în stadiul al doilea, intermediarul reactiv (III) reacționează cu grupa amino a *o*-aminofenolului, printr-un mecanism similar celui prezentat în două comunicări anterioare [5, 7], conducînd la *o*-aminofenol-N-acilat (IV) și etilenhidroxifosfit (V) ca produs secundar;

— în stadiul al treilea, *o*-aminofenolul acilat (IV) reacționează cu al doilea mol de reactant (II), rezultînd benzoxazolul (VI) ca produs final.

În stadiile 1 și 3, rezultă acid clorhidric, ceea ce explică degajarea abundentă a acestuia în timpul încălzirii. Acilarea grupei amino (stadiul 2) și ciclizarea la benzoxazol (stadiul 3) implică atacul nucleofil al grupei amino, respectiv al grupei hidroxil la grupa carbonil polarizată a intermediarilor reactivi formați în fiecare caz.

În concluzie, în această lucrare s-a demonstrat utilitatea etilen-clorofosfitului ca reactant în sinteza directă a benzoxazolilor 2-substituiți din *o*-aminofenol și acizi carboxilici, cu randamente între 61 și 79%.

Bibliografie

1. LEAVITT, J. J., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 427.
2. HEIN, D. W., și ALHEIM, R. J., Brevet S.U.A., 2985661, 1961; **57**, 1962, p. 11.203.
3. KANAOKA, T., Chem. Pharm. Bull. Japan, **18**, 1970, p. 587.
4. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., **28**, 1983, p. 37.
5. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., **29**, 1984, p. 219.
6. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., **29**, 1984, p. 329.
7. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., **28**, 1983, p. 863.
8. SUGITA, J., Chem. Pharm. Bull. Japan, **12**, 1964, p. 1135; C.A. **62**, 1965, p. 541.
9. SUBBA, N. Y., Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **59**, 1964, p. 396; C.A. **62**, 1965, p. 1 639.

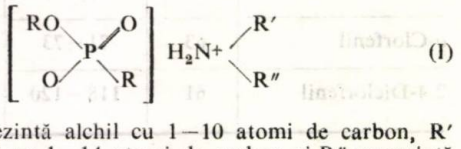
Intrat în redacție: 15.V.1985

brevete

DERIVAȚI DE DIHIDROCARBIL FOSFONAȚI DE AMONIU ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTORA

Brevet R.S.R. nr. 84591

Derivații conform invenției se folosesc ca aditivi antiuzură pentru lubrifianți. Derivații sînt constituiți din dihidrocarbil fosfonați de dialchilamoniu sau de alchilfenilamoniu avînd formula generală I:



în care R reprezintă alchil cu 1—10 atomi de carbon, R′ reprezintă alchil cu 1—14 atomi de carbon și R″ reprezintă alchil cu 1—14 atomi de carbon, sau fenil.

Prin acest procedeu, se folosesc ca reactanți dialchilfosfiți avînd 1—10 atomi de carbon în radicalul alchil și dialchilamine sau alchilfenilamine avînd 1—14 atomi de carbon în radicalul alchil. Reactanții se supun reacției prin încălzire la temperaturi de 50—150°C, timp de 3—10 h, reactanții nereacționați fiind îndepărtați prin distilare la presiunea de 2—3 mm Hg și la temperaturi de 100—150°C.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— derivații au o tehnologie de fabricație simplă;

— se pot realiza uleiuri cu proprietăți bune antiuzură la concentrații mici de aditivi;

— nu au efect coroziv asupra metalelor cu care vin în contact.

Dosar nr. 106944
Data înregistrării: 18.03.1982
Data publicării: 30.08.1984

Int. Cl[3]: C10M1/44

Titular: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Rafinării, Ploiești

VIORICA DOBRESCU
GEORGETA ANDREI
VICTORIA CONSTANTINESCU
AURICA CÎMPEANU
CONSTANTIN ANDREI

Morfologia și proprietățile amestecurilor polietilenă de densitate joasă/polipropilenă folosite la obținerea de filme subțiri

C.Z.: 678.742.2: 678.742.3

S-a studiat morfologia amestecului PEd.j./PP (90/10) în comparație cu PEd.j., cu ajutorul unui microscop optic cu polarizare. Îmbunătățirea proprietăților la tracțiune ale filmelor subțiri obținute din amestecul PEd.j./PP în comparație cu ale filmelor obținute din PEd.j. se explică prin modificarea structurii sferulitice în structură fibrilară, care apare în timpul prelucrării acestui amestec. Prin urmărirea fenomenelor de cristalizare a amestecului PEd.j./PP se pune în evidență forma și dispersia sferulitelor de PP din acest amestec.

This paper presents the study of the morphology of the LDPE/PP (90/10) blend as compared to LDPE, with the help of an optical polarizing microscope. The improvement of the traction properties of the thin films obtained out of the LDPE/PP blend as compared to PEDJ films is explained by the change of the spherulitic structure into fibrilar structure which shows up during the processing of this blend. By the study of the crystallization of the LDPE/PP blend the form and the dispersion of the PP spherulites in this blend pointed out.

В работе была изучена морфология смеси ПЭНП/ПП (90/10) в сравнении с ПЭНП, с помощью оптического микроскопа поляризации. Улучшение прочности на растяжение тонких пленок, полученных из смеси ПЭНП/ПП по сравнению с пленками, полученными из ПЭНП объясняется переходом сферулитной структуры в фибрилярную структуру, которая появляется во время переработки этой смеси. Изучением явлений кристаллизации смеси ПЭНП/ПП выявляются форма и дисперсия сферулитов ПП в данной смеси.

În ultimul timp s-au intensificat cercetările referitoare la amestecurile de polimeri în vederea obținerii de noi materiale cu proprietăți îmbunătățite și a valorificării polimerilor uzați [1—5].

Dintre amestecurile de polimeri formate din sisteme multifazice face parte și amestecul polietilenă de densitate joasă (PEd.j.) și polipropilenă izotactică (PP) [6—17]. Acești polimeri nu sînt miscibili datorită structurii lor moleculare diferite. Polietilena cristalizează într-o formă ortorombică stabilă, în timp ce polipropilena izotactică cristalizează într-o formă α-monoclinică [8].

În majoritatea lucrărilor publicate se arată că amestecul format din polietilenă de densitate joasă (PEd.j.) și polipropilenă izotactică (PP) se caracterizează prin valori ale alungirii la rupere inferioare PEd.j. și PP datorită incompatibilității celor doi polimeri folosiți la amestecare [5, 6, 8, 18].

În această lucrare s-a încercat să se coreleze creșterea alungirii la rupere a filmelor subțiri formate din amestecul PEd.j./PP cu 10% PP cu modificarea morfologiei care are loc în timpul prelucrării acestui amestec.

Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, Centrala de Prelucrare Mase Plastice — București.
Ing. GEORGETA ANDREI, subing. VICTORIA CONSTANTINESCU, ing. AURICA CÎMPEANU și dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM — București. Secția de Cercetare — Brazi, Ploiești

Partea experimentală

Amestecul PEd.j./PP cu 10% PP s-a obținut din polietilenă de densitate joasă și polipropilenă izotactică fabricate în țară.

În tabelul 1 se prezintă caracteristicile de bază pentru polietilena de densitate joasă și polipropilena izotactică.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLIETILENEI DE DENSITATE JOASĂ (PEd.j.) ȘI A POLIPROPILENEI (PP) FOLOSITE LA OBȚINEREA AMESTECULUI PEd.j./PP (90/10)

Caracteristici	PEd.j.	PP
Densitate, g/cm³	0,9226	0,9053
Indice de fluiditate, g/10 min	1,76	3,70
Rezistență la limita de curgere, kgf/cm²	105,6	352,3
Rezistență la rupere, kgf/cm²	148,0	316,6
Alungire la rupere, %	600	648

Amestecarea celor doi polimeri s-a făcut într-un agregat Bridge-Banbury cu capacitate de 50 kg la temperatura de 150°C, timp de 6 min. şi presiunea de 4 at. Ca antioxidant, s-a folosit Irganox 1076, care s-a adăugat în proporţie de 0,1%. Amestecul PEd.j./PP s-a granulat într-un extruder la temperatura de 180°C şi s-a caracterizat prin densitate şi indice de fluiditate (tabelul 2).

Tabelul 2

PROPRIETĂŢILE AMESTECULUI PEd.j./PP (90/10)

Densitate, g/cm³	0,9201
Indice de fluiditate, g/10 min.	2,007

Indicii de fluiditate pentru PEd.j. şi pentru amestecul PEd.j./PP s-au determinat la temperatura de 190°C şi sarcina de 2,16 kg cu aparatul Davenport, conform condiţiei E din ASTM 1238—73. Indicele de fluiditate al polipropilenei s-a determinat la temperatura de 230°C.

Determinările de densitate au fost efectuate cu balanţa hidrostatică Labimex, prin metoda varierii concentraţiei unei soluţii de alcool etilic — apă, la temperatura de 23°C.

Din amestecul PEd.j./PP realizat în agregatul Bridge-Banbury s-au obţinut filme subţiri de 0,025, 0,040 şi 0,060 mm ale căror proprietăţi la tracţiune s-au determinat pe un aparat FP 10/1 (VEB) conform ASTM D-886 la viteza de 500 mm/min.

Morfologia amestecurilor PEd.j./PP s-a studiat comparativ cu cea a PEd.j. pe topirea şi cristalizarea probelor cu ajutorul unui microscop optic cu polarizare Boëtius, prevăzut cu o placă de încălzire şi un aparat de fotografiere. Din filmele de PEd.j. şi amestec PEd.j./PP cu grosimea de 0,040 mm s-au tăiat eşantioane cu suprafaţa de aproximativ 1 mm², care s-au topit pînă la temperatura de 180°C, cu viteza de încălzire de 10°C/min. Filmul de PP de grosime 0,040 mm s-a topit la temperatura de 220°C. Probele s-au menţinut timp de 4 min la temperatura de 180 şi 220°C, după care au fost răcite, urmărindu-se cristalizarea amestecului PEd.j./PP în comparaţie cu cei doi componenţi folosiţi la amestecare.

Rezultate şi discuţii

Proprietăţile la tracţiune ale filmelor subţiri de 0,025; 0,040 şi 0,060 mm obţinute din amestecul PEd.j./PP cu 10% PP s-au comparat cu proprietăţile filmelor obţinute din PEd.j. (tabelul 3).

Din datele prezentate în tabelul 3 se constată că filmele obţinute din amestecul de polietilenă de densitate joasă cu 10% polipropilenă prezintă proprietăţi la tracţiune superioare filmelor obţinute din polietilenă de densitate joasă. Un adaos de 10% polipropilenă la polietilena de densitate joasă determină creşterea rezistenţei la limita de curgere, a rezistenţei şi a alungirii la rupere, în special pe direcţie longitudinală. La o grosime a filmului de 0,025 mm se obţin cele mai bune proprietăţi la tracţiune, în comparaţie cu filmul obţinut din PEd.j. la aceeaşi grosime.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FILMELOR OBŢINUTE DIN PEd.j. ŞI AMESTEC PEd.j./PP (90/10)

Caracteristici		PEd.j.			Amestec PEd.j./PP (90/10)		
		grosime film, mm					
		0,025	0,040	0,060	0,025	0,040	0,060
Rezistenţa la limita de curgere, kgf/cm²	*L*	94,6	84,4	87,4	108,4	100,0	108,1
	T	88,0	80,6	95,2	97,2	112,6	104,1
Rezistenţa la rupere, kgf/cm²	*L*	214,5	218,2	197,0	271,6	259,0	241,5
	T	198,7	188,2	208,8	190,4	198,0	206,4
Alungirea relativă la rupere, %	*L*	384	440	500	490	500	600
	T	748	736	736	750	675	686
Rezistenţa la şoc, R_{50}, g		—	90	—	—	90	—
Opacitate, %		—	6,9	—	—	6,6	—
Luciu, unităţi		—	75,1	—	—	74,3	—

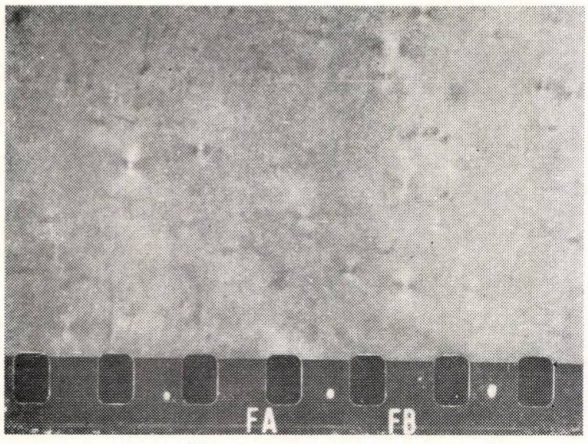
Rezistenţa la şoc nu se modifică practic prin adaosul de 10% polipropilenă şi, de asemenea, opacitatea şi luciul rămîn aproximativ la aceleaşi valori.

Prin urmărirea la microscopul optic a morfologiei amestecului PEd.j./PP cu 10% PP în timpul topirii s-a observat prezenţa a două faze individuale distincte: o fază formată din polietilenă de densitate joasă, care s-a topit la temperatura de 114°C, şi o fază formată din polipropilenă care rămîne netopită şi apare orientată în sensul de tragere a filmului (fig. 1c, d). La temperaturile de 155 şi 160°C, orientarea polipropilenei este pusă mai bine în evidenţă (fig. 1e, f).

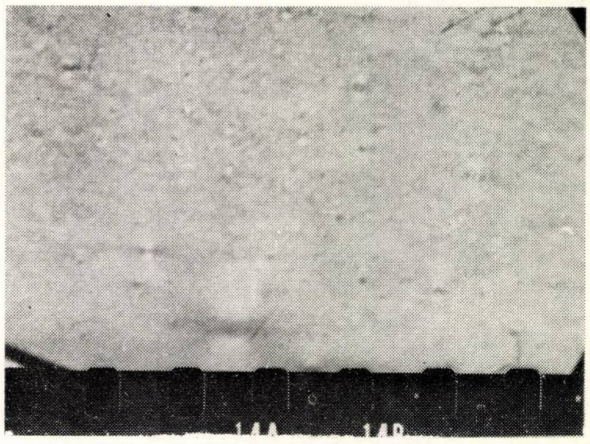
Orientarea polipropilenei sub forma acestor „îngustări" (neck) implică alunecări interlamelare şi intralamelare care determină transformarea unei structuri sferulitice în structură fibrilară. Acest rearanjament de structură apare numai în cazul unei bune amestecări a celor doi componenţi incompatibili care determină o interacţiune puternică între cristalitele şi moleculele celor două faze distincte de polietilenă şi polipropilenă.

În acest mod se explică rezultatele contradictorii întîlnite în literatura de specialitate cu privire la proprietăţile la tracţiune ale amestecurilor PEd.j./PP obţinute prin diferite procedee de amestecare [6—8, 12, 14, 18].

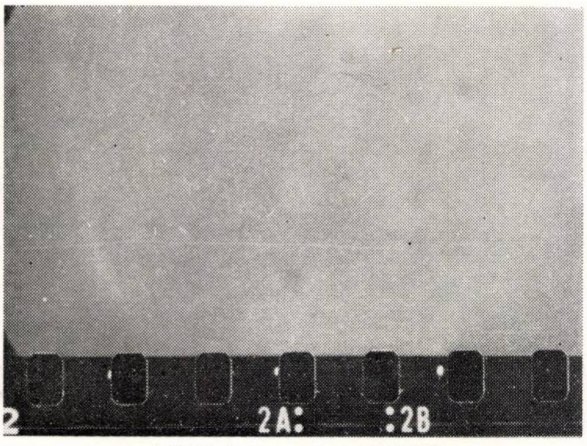
De asemenea, este interesant de urmărit forma şi distribuţia sferulitelor de PP din amestecul PEd.j./PP în comparaţie cu PEd.j. în timpul cristalizării acestor probe (fig. 2).



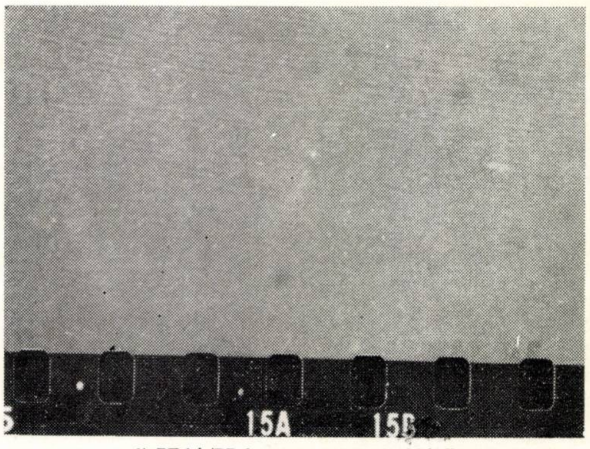
a) PEd.j. înainte de topire.



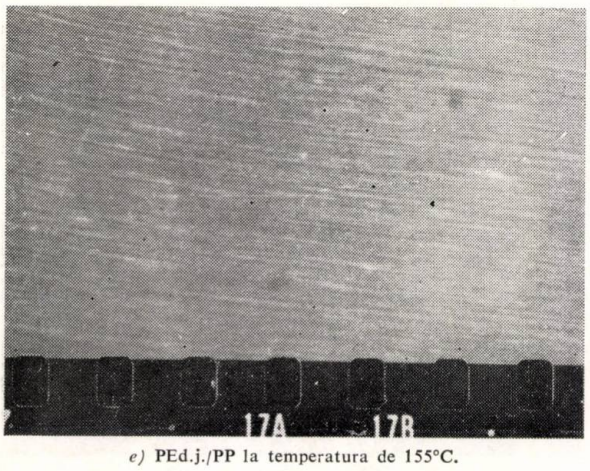
b) PEd.j./PP înainte de topire.



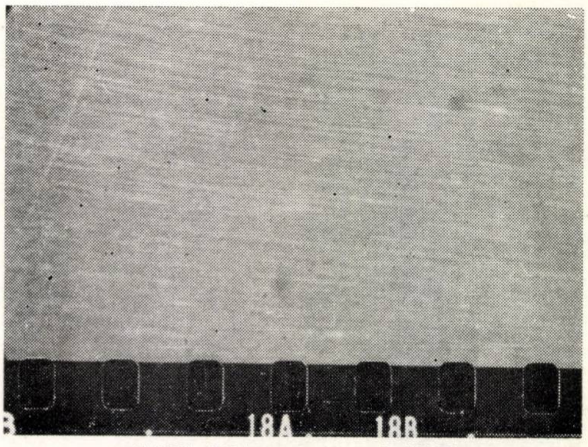
c) PEd.j. la temperatura de 114°C.



d) PEd.j./PP la temperatura de 114°C.



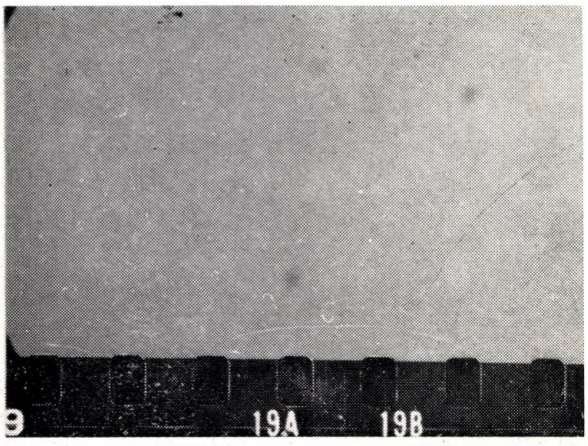
e) PEd.j./PP la temperatura de 155°C.



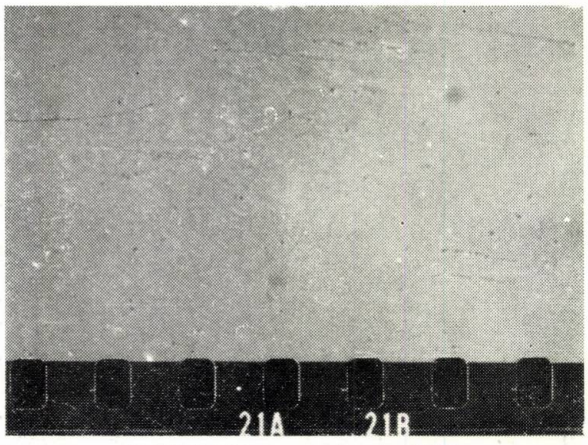
f) PEd.j./PP la temperatura de 160°C.

Fig. 1. Microfotografii în lumină polarizată în timpul topirii PEd.j. și PEd.j/PP (90/10). Mărire ×150:

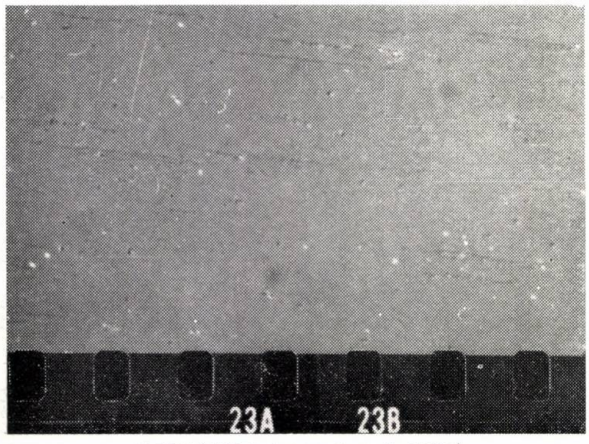
Prezența PEd.j. în amestecul PEd.j./PP micșorează temperatura inițială de cristalizare a PP. Astfel, PP din amestecul PEd.j./PP începe să cristalizeze la temperatura de 119°C (fig. 2 b). La temperaturi mai scăzute are loc creșterea numărului de sferulite (fig. 2*c*, *d*, *e*). Se observă că la aceste temperaturi de cristalizare polipropilena este orientată (fig. 2*b*—*f*). La temperatura de 107°C, începe să cristalizeze PEd.j. din amestecul PEd.j./PP (fig. 2*g*, *h*). Forma și dispersia sferulitelor de PP în amestecul de PEd.j./PP se observă destul de clar la temperaturile de 105 și 23°C (fig. 2*i*—*l*).



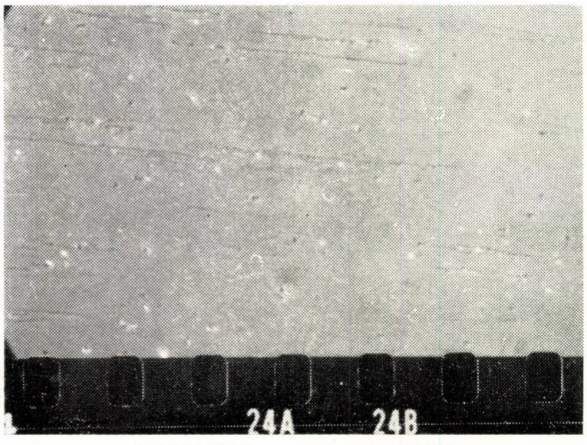
a) PEd.j./PP la temperatura de 166°C.



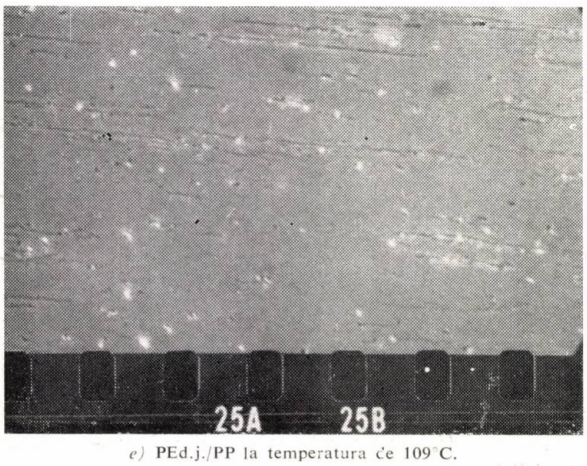
b) PEd.j./PP la temperatura de 119°C.



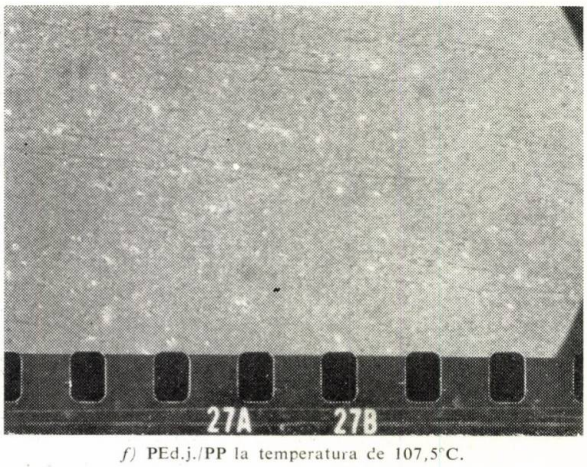
c) PEd.j./PP la temperatura de 113°C.



d) PEd.j./PP la temperatura de 111°C.



e) PEd.j./PP la temperatura de 109°C.



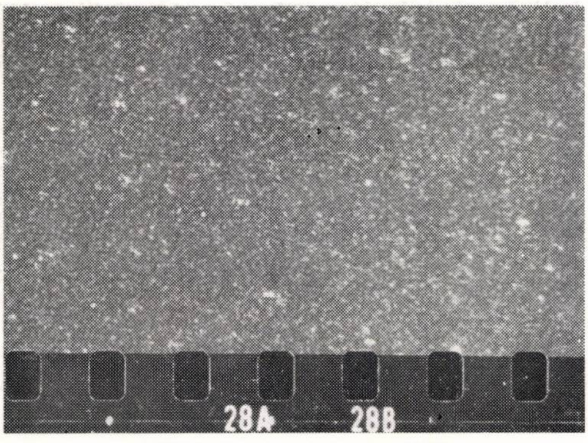
f) PEd.j./PP la temperatura de 107,5°C.

Fig. 2. Microfotografii în lumină polarizată în timpul cristalizării PEd.j. și PEd.j.PP (90/10). Mărire × 150.

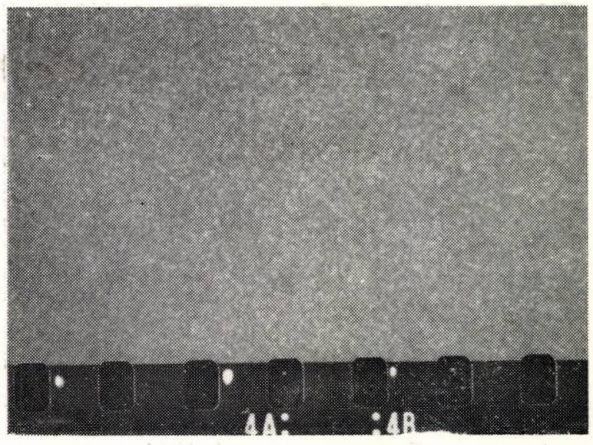
Sferulitele de PP din amestecul de PEd.j./PP sînt de dimensiuni mult mai mici față de sferulitele de PP (fig. 3).

De asemenea, din figura 3b se constată că, în cazul cristalizării polipropilenei, primii centri de cristalizare apar la temperatura de 129°C. La temperaturile de 126 și 125°C are loc creșterea numărului și mărimii sferulitelor de polipropilenă (fig. 3*c*, *d*).

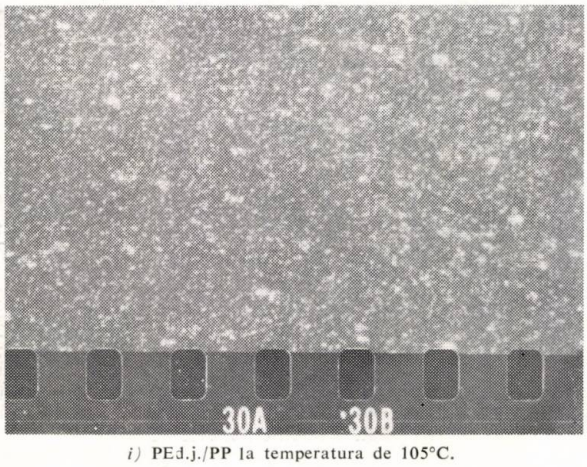
În concluzie, se poate aprecia că îmbunătățirea proprietăților la tracțiune ale filmelor obținute din



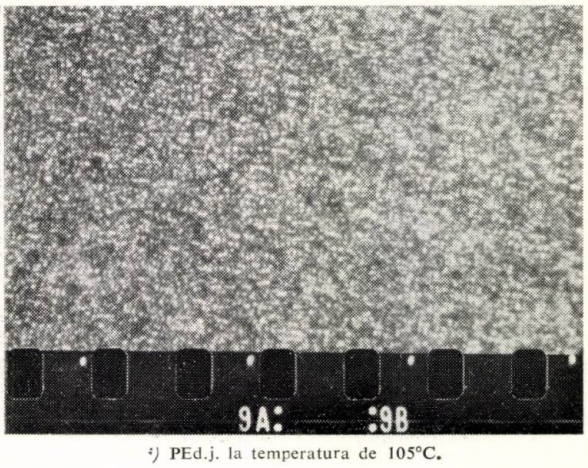
g) PEd.j./PP a temperatura de 107°C.



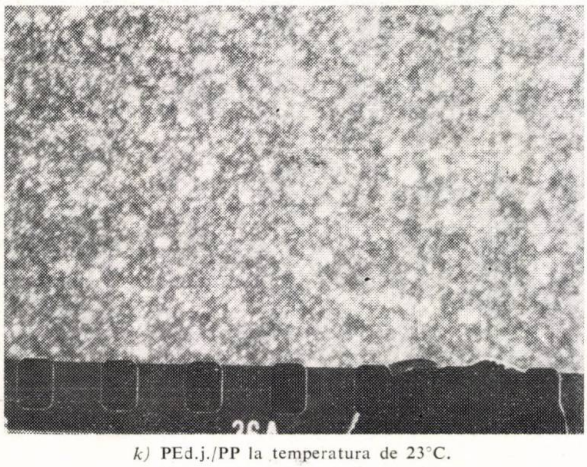
h) PEd.j. la temperatura de 107°C.



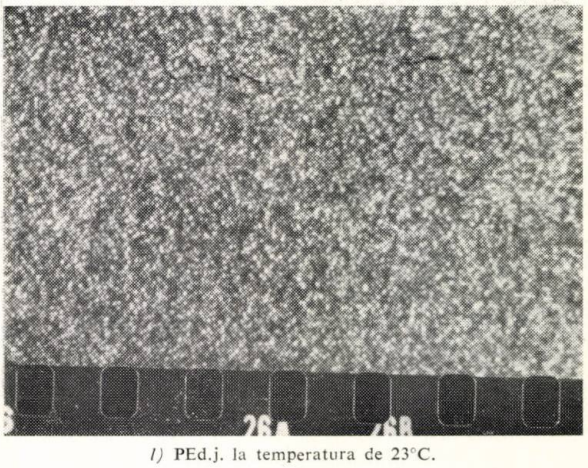
i) PEd.j./PP la temperatura de 105°C.



j) PEd.j. la temperatura de 105°C.



k) PEd.j./PP la temperatura de 23°C.

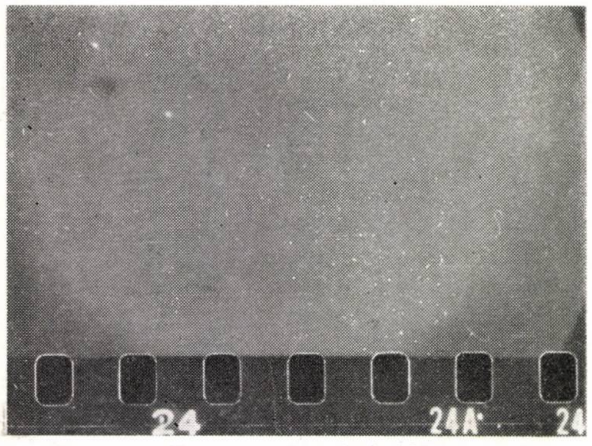


l) PEd.j. la temperatura de 23°C.

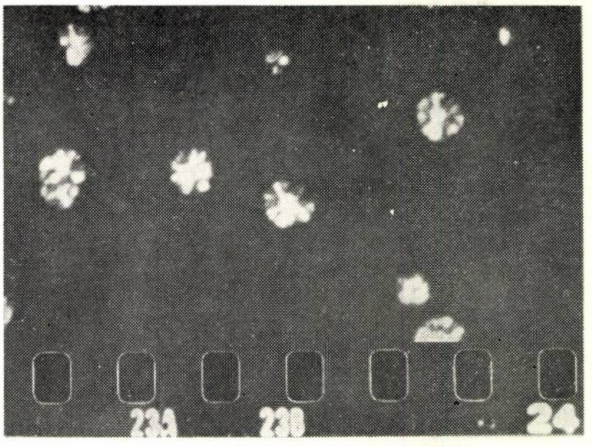
amestec PEd.j./PP (90/10), în comparație cu ale filmelor obținute din PEd.j., se datorează modificării morfologiei amestecului în timpul prelucrării.

Bibliografie

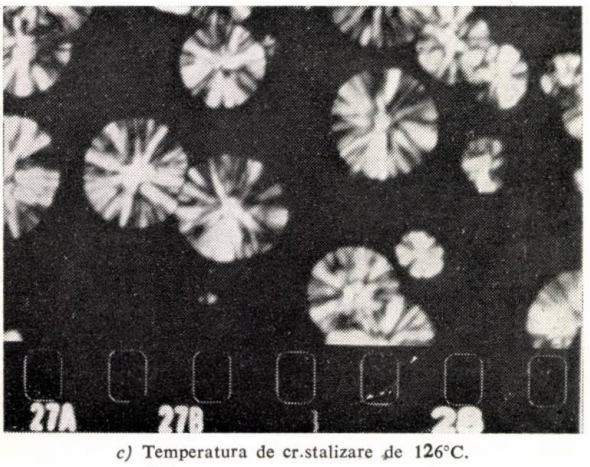
1. DOBRESCU, V. și GOLDENBERG, N. Mat. Plastice (București), **20**, 1983, p. 148.
2. UTRACKI, L.A., Polym. Eng. Sci., **22**, 1982, p. 1 166.
3. SHAW, M. T., Polym. Eng. Sci., **22**, 1982, p. 115.
4. NOALANDI, J., Polym. Eng. Sci., **24**, 1984, p. 70.
5. BARLOW, J. W. și PAUL, D. R., Polym. Eng. Sci., **21**, 1981, p. 985.
6. NOEL, O. F. și GARLEY, J. F., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 117.
7. NOLLEY, E., BARLOW, J. W. și PAUL, D. R., Polym. Eng. Sci., **20**, 1980, p. 364.
8. TEH, J. W., J. Appl. Polym. Sci., **28**, 1983, p. 605.



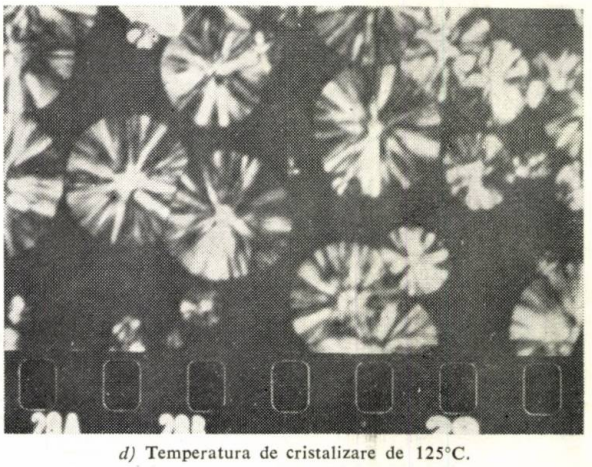
a) Temperatura de topire de 166°C.



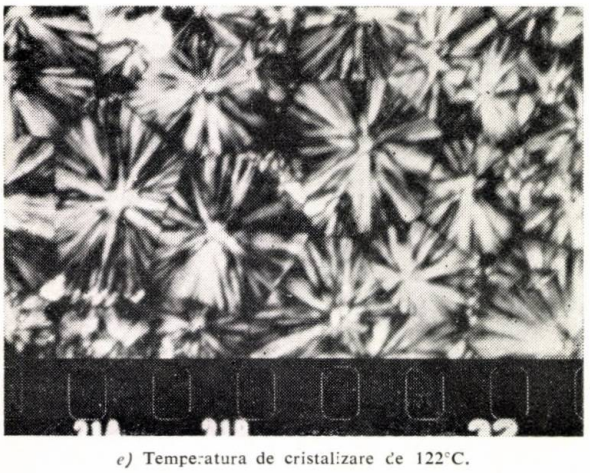
b) Temperatura de cristalizare de 129°C.



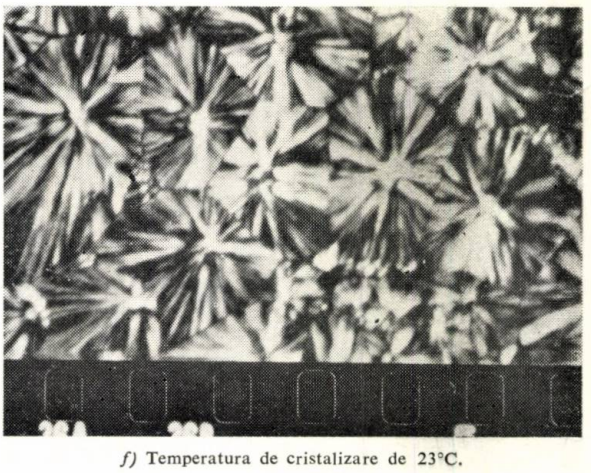
c) Temperatura de cristalizare de 126°C.



d) Temperatura de cristalizare de 125°C.



e) Temperatura de cristalizare de 122°C.



f) Temperatura de cristalizare de 23°C.

Fig. 3. Microfotografii în lumină polarizată în timpul topirii și cristalizării PP. Mărire ×150.

9. LOVINGER, A. J. și WILLIAMS, M. I., J. Appl. Polym. Sci., **25**, 1980, p. 1 703.
10. ROBSON, P., SANDELANDS, G. J. și WHITE, J. R., J. Appl. Polym. Sci., **26**, 1981, p. 3 515.
11. BLACKADDER, Makromol. Chem., nr. 182, 1981, p. 1 271.
12. PLOCHOCKI, A. P., Polym. Eng. Sci., **22**, 1982, p. 1 153.
13. GALESKI, A., PRACELLE, M. și MARTUSCELLI, E., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **22**, 1984, p. 739.
14. RIZZO, G. și SPADARO, G., Polym. Eng. Sci., **24**, 1984, p. 264.
15. NOEL, O. F. și CARLEY, J. F., Polym. Eng. Sci., **24**, 1984, p. 488.
16. BARTCZAK, Z., GALESKI, A. și E. MARTUSCELLI, Polym. Eng. Sci., **24**, 1984, p. 1 155.
17. GALESKI, A., BARTCZAK, Z. și PRACELLE, M., Polymer, **25**, 1984, p. 1 323.
18. ROBERTSON, R. E. și PAUL, D. R., J, Appl. Polym. Sci., **17**, 1973, p. 2 579.

Intrat în redacție: 14.III.1986

LUCIA GOLIAT
GEORGY SZÉKELY
BOGDAN SĂCĂRESCU
EWALD MAURER
RODICA STOICA

Utilizarea alcoolului 2-etilhexilic sulfatat—sare de sodiu în condiționarea detergenților prin sistemul de atomizare și pulverizare—amestecare la rece

C.Z.:661.185:66.096.2

Se prezintă proprietățile unui agent de suprafață anionic, hidrofil: alcoolul 2-etilhexilic sulfatat, sare de sodiu și rezultatele obținute la folosirea lui în amestecuri de detergenți pe bază de alcooli grași sulfatați, condiționați sub formă de granule.

This paper presents the properties of an anionic surface hydrophilic agent: sulphated hexilyc 2-ethyl alcohol sodium salt and the results obtained when used in mixtures with detergents based on fatty alcohols, conditioned in granule form.

Работа представляет свойства гидрофильного анионного поверхностного агента: сульфатированный 2-этилгексиловый спирт, натриевая соль и результаты, полученные при его использовании в смесях детергентов на основе сульфатированных жирных спиртов, кондиционированных в виде гранул.

Alcoolul 2-etilhexilic sulfatat—sare de sodiu (A2EHSNa) este un agent de suprafață anionic, cu puternic caracter hidrofil, având multiple utilizări în industria de detergenți și auxiliari [1, 2].

Proprietățile acestui produs cu sructură chimică simplă $-CH_3(CH_2)_7CH(C_2H_5)OSO_3Na-$ în soluții apoase, exprimate prin punct Kraft = 14°C și concentrație critică micelară (C_K) = 34,5 g/l, situează A2EHSNa în domeniul agenților hidrotropi și al substanțelor cu acțiune de suprafață în soluții concentrate de electroliți puternici. De asemenea, A2EHSNa acționează ca agent hidrofil cu efect sinergetic în amestecuri cu alți agenți de suprafață anionici, neionici și amfoteri mai hidrofobi [3, 4].

Sarea de sodiu a alcoolului 2-etilhexil sulfatat se obține industrial prin sulfatarea azeotropică a alcoolului în mediu de solvent hidrocarbonat de tip benzină de extracție, urmată de neutralizarea sulfatului acid cu hidroxid de sodiu și purificarea sării de sodiu obținute prin extracție cu benzină de extracție și evaporarea urmelor de acest solvent din soluția de A2EHSNa [1].

1. Partea experimentală

Proprietățile chimice și fizico-chimice

În stare pură, A2EHSNa se prezintă ca o sare albă cu aspect pulverulent.

Produsul tehnic, obținut în instalații industriale are în medie o concentrație de 30% substanță activă (s.a.) și compoziția prezentată în tabelul 1.

Ing. LUCIA GOLIAT, ICECHIM — București.
Ing. GHEORGHY SZÉKELY, ing. BOGDAN SĂCĂRESCU și ing. EWALD MAURER, ICECHIM — București. Laboratorul Cercetări Detergenți — Timișoara.
Dr. ing. RODICA STOICA, Centrala Industrială de Lacuri, Coloranți, Detergenți — București.

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SOLUȚIEI DE A2EHSNa

Component	Valoare, %
Alcool 2-etilhexilic sulfatat, sare de sodiu (s.a.)	30–35
Alcool 2-etilhexilic max.	1
Sulfat de sodiu max.	3–5
Hidroxid de sodiu max.	0,1

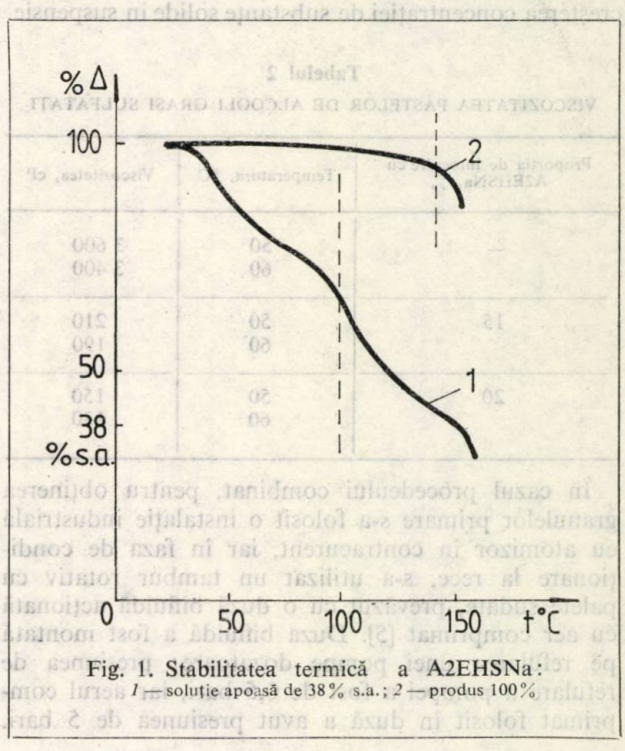


Fig. 1. Stabilitatea termică a A2EHSNa: *1* — soluție apoasă de 38% s.a.; *2* — produs 100%

Stabilitatea termică a produsului, atît din soluție cît și în concentrație de 100% este bună pînă la 153, respectiv, 140°C, așa cum reiese din termogramă (fig. 1).

Soluțiile apoase neutre sau alcaline sînt stabile la fierbere în vid sau la presiune normală; la supra-presiune, gruparea sulfat se scindează și se reface alcoolul inițial.

Căldura de dizolvare a A2EHSNa pur în apă, determinată izoterm (30°C, calorimetru Calvel), este de 240 cal/g.

Densitatea și viscozitatea soluțiilor apoase de A2EHSNa variază direct proporțional cu concentrația pînă la 45% s.a., cînd soluția capătă aspect de pastă (fig. 2).

Viscozitatea pastelor de A2EHSNa peste concentrația de 45% s.a. variază după legile fluidelor nenewtoniene, așa cum rezultă din figura 3, în care se dau curbele logaritmice ale variației tensiunii de forfecare la diferite viteze de forfecare.

Folosirea A2EHSNa la condiționarea detergenților

Influența pozitivă a adaosurilor de A2EHSNa asupra concentrațiilor critice micelare ale alcoolilor grași sulfatați și asupra puterii de spălare [2—4] a dus la ideea înlocuirii în recepturile de detergenți a alcoolilor grași proveniți din ulei de cocos cu A2EHSNa.

Înglobarea acestui agent de suprafață în detergenții condiționați granulați se poate realiza tehnologic prin uscarea unei suspensii care conține deja A2EHSNa în atomizor sau prin procedeul combinat de uscare la cald a unei părți din ingredienți și apoi condiționarea la rece cu adăugarea soluției de A2EHSNa.

În cazul introducerii soluției de A2EHSNa în pasta de alcooli grași sulfatați care rezultă dintr-o instalație de sulfatare continuă cu SO_3, reologia pastei se modifică sensibil — așa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 2 — fapt care permite și creșterea concentrației de substanțe solide în suspensie.

Tabelul 2

VISCOZITATEA PASTELOR DE ALCOOLI GRAȘI SULFATAȚI

Proporția de înlocuire cu A2EHSNa, %	Temperatura, °C	Viscozitatea, cP
—	50	3 600
	60	3 400
15	50	210
	60	190
20	50	150
	60	130

În cazul procedeului combinat, pentru obținerea granulelor primare s-a folosit o instalație industrială cu atomizor în contracurent, iar în faza de condiționare la rece, s-a utilizat un tambur rotativ cu palete sudate, prevăzut cu o duză bifluidă acționată cu aer comprimat [5]. Duza bifluidă a fost montată pe refularea unei pompe dozatoare: presiunea de refulare a pompei a fost de 0,5 bari, iar aerul comprimat folosit în duză a avut presiunea de 5 bari.

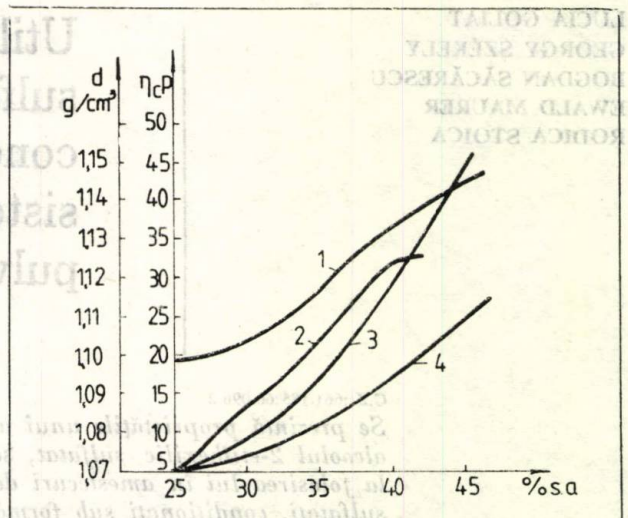


Fig. 2. Variația densității și a viscozității soluțiilor apoase de A2EHSNa cu concentrația:

1 — variația densității cu concentrația la 25°C; *2* — variația densității cu concentrația la 440°C; *3* — variația viscozității cu concentrația la 25°C; *4* — variația viscozității cu concentrația la 40°C.

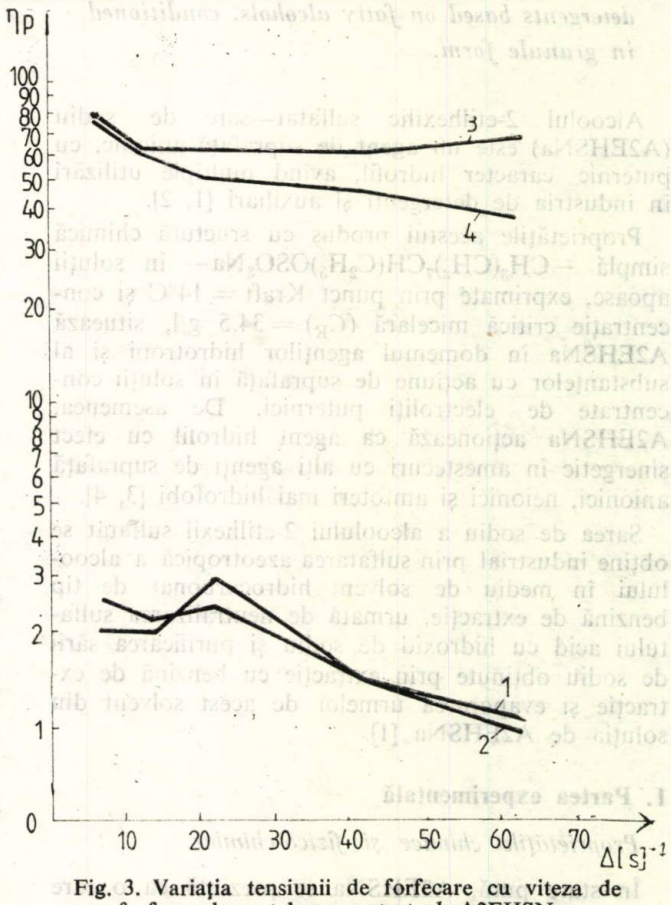


Fig. 3. Variația tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare la pastele concentrate de A2EHSNa:

1 — variația tensiunii la 50% s.a. și 25°C; *2* — variația tensiunii la 50% s.a. și 40°C; *3* — variația tensiunii la 55% s.a. și 25°C; *4* — variația tensiunii la 55% s.a. și 40°C.

Peste granulele tip „beads" pe bază de alcooli grași C_{12}—C_{18} sulfatați sare de sodiu (C_{12}—$C_{18}OSO_3Na$) avînd 17% s.a. și greutatea volumetrică de 270 g/dm³, s-a adăugat în tambur, suplimentar, tripolifosfat de sodiu, apoi s-a pulverizat pe rînd, prin duza

bifluidă, orto-silicat de sodiu (tip SC 43%) şi soluţie A2EHSNa, în prealabil cîntărită şi încălzită la 40°C, în proporţia dorită.

2. Rezultate şi discuţii

Caracteristicile fizico-chimice ale variantelor de condiţionare experimentate sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PROBELOR EXPERIMENTALE

Caracteristica	Proba nr: 1	2	3	4	5
s.a. totală, %	14,7	14,6	16,2	16,2	16,0 + 3,6NF8
din care:					
$C_{12}-C_{18}OSO_3Na$, %	12,5	11,0	11,3	12,1	11,5
A2EHSNa, %	2,2	3,6	4,9	4,1	3,5
Greutate volumetrică, g/dm³	540	590	650	680	730
*p*H-ul sol. 1% s.a.	10	10	10	10	10
Apă, %	4,9	7,3	10,8	9,1	7,8
Refuz sită, %	17,0	21,0	33,0	30,0	30,0

Una din probe — proba nr. 5 — a fost condiţionată cu adaos suplimentar de substanţă activă neionică: nonilfenoletoxilat cu 8 moli etilenoxid (NF_8), fapt care nu a modificat aspectul şi calitatea produsului.

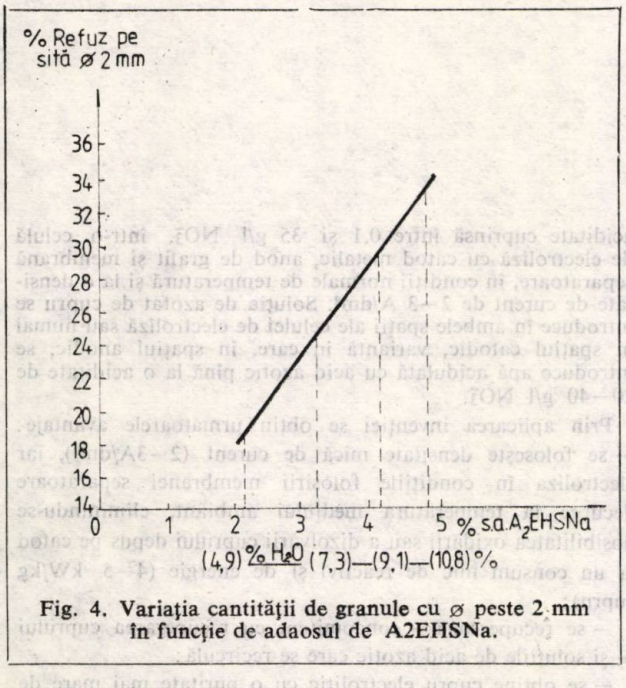


Fig. 4. Variaţia cantităţii de granule cu ø peste 2 mm în funcţie de adaosul de A2EHSNa.

Verificarea dozării corecte a componentelor s-a efectuat pe proba nr. 2 printr-o analiză gaz-cromatografică de piroliză, regăsind raportul în produs de alcooli: $C_{12}-C_{18}/C_8 = 3/1$ (tabelul 4).

Influenţa adaosului progresiv de soluţie A2EHSNa asupra aspectului produsului comercial, s-a urmărit

Tabelul 4

COMPOZIŢIA ALCOOLILOR REZULTAŢI DIN PIROLIZA S.A.

Lungimea catenei alcoolilor	%
C-8	25,5
C-10	3,9
C-12	19,5
C-14	7,5
C-16	27,1
C-18	16,5

(fig. 4) prin determinarea procentajului de refuz pe sita de 2×2 mm, granulaţie considerată necorespunzătoare. Se consideră acceptabil produsul cu 3,5% A2EHSNa, la care conţinutul în apă este de 7—8%.

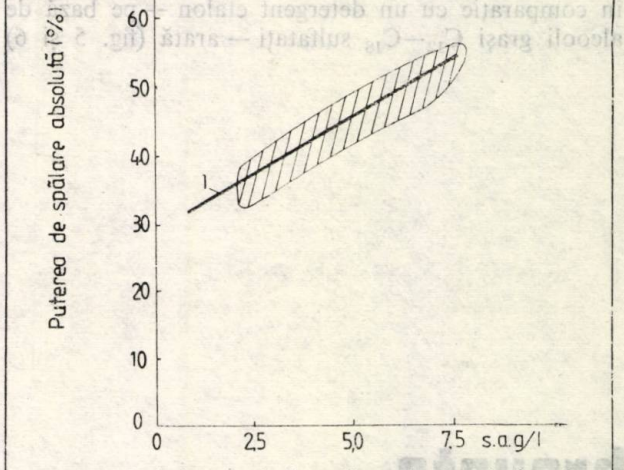


Fig. 5. Variaţia puterii de spălare absolute în funcţie de concentraţia în s.a. a flotei pentru ţesături de bumbac, la 80°C.

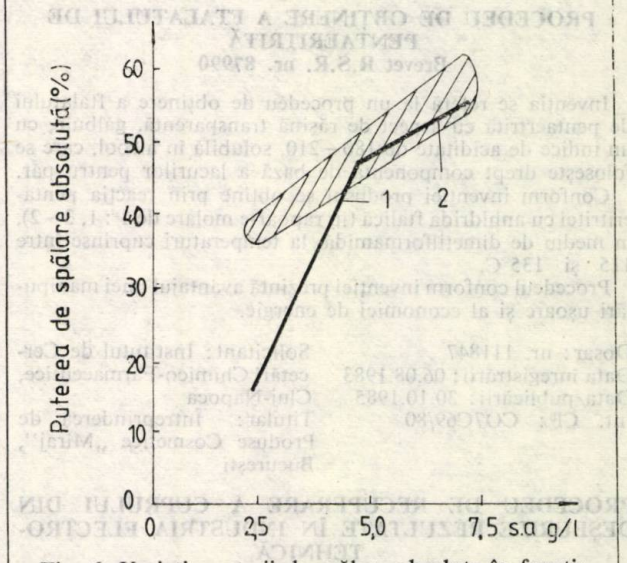


Fig. 6. Variaţia puterii de spălare absolute în funcţie de concentraţia în s.a. a flotei pentru ţesături de bumbac/poliester, la 60°C.

Repartiţia granulometrică a probelor efectuate — tabelul 5 — arată că fracţiunile sînt comparabile;

Tabelul 5

REPARTIŢIILE GRANULOMETRICE ALE PROBELOR EXPERIMENTALE

Fracţiunea, % cu *d*, mm	Proba nr: 1	2	3	4	5
2 *d* 0,75	37	45	46	42	40
0,75 *d* 0,60	14	15	18	15	15
0,60 *d* 0,38	13	13	19	17	16
0,38 *d* 0,2	16	13	12	14	15
d 0,2	20	14	5	12	16

greutatea volumetrică creşte liniar cu conţinutul în A2EHSNa şi, respectiv, de apă, avînd un aspect corespunzător.

Puterea de spălare absolută, determinată prin metoda standardizată pe ţesături de bumbac la 80°C şi pe ţesături de poliester / bumbac (PE/bbc) la 60°C, în comparaţie cu un detergent etalon — pe bază de alcooli graşi C_{12}—C_{18} sulfataţi — arată (fig. 5 şi 6) pentru diferite concentraţii de s.a. în flotă, valori comparabile şi, respectiv, superioare, în cazul în care s.a. este constituită şi din A2EHSNa.

3. Concluzii

Datorită proprietăţilor sale, A2EHSNa poate înlocui parţial alcooli graşi sulfataţi în formulări de detergenţi.

În funcţie de condiţiile tehnologice, adaosul de A2EHSNa se poate face în paste, înainte de condiţionarea prin atomizare, sau prin pulverizare în cazul condiţionării prin procedeul combinat. Prin ambele procedee se obţine o creştere a productivităţii şi o scădere a consumului energetic.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R., nr. 61501, 1975.
2. STOICA, R., GOLIAT, L., IONESCU, P. şi ANASTASIU, S., Al VII-lea Congres internaţional pentru substanţe tensioactive, Moscova, 1976.
3. ANASTASIU, S. şi ŞTEFĂNESCU, A. Al VII-lea Congres internaţional pentru substanţe tensioactive, Moscova, 1976.
4. MAUER, E., ANASTASIU, S. şi STOICA. R. Tenside Detergents, 20 Yhr. 2, 1983, p. 84.
5. SZÉKELY, G., SĂCĂRESCU, B. şi MAURER, E. Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 5, 1980, p. 431.

Intrat în redacţie: 17.II.1986

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A FTALATULUI DE PENTAERITRITĂ
Brevet R.S.R. nr. 87990

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a ftalatului de pentaertrită cu aspect de răşină transparentă, gălbuie, cu un indice de aciditate de 180—210, solubilă în alcool, care se foloseşte drept componentă de bază a lacurilor pentru păr.

Conform invenţiei produsul se obţine prin reacţia pentaeritritei cu anhidrida ftalică (în rapoarte molare de 1 : 1, 3—2), în mediu de dimetilformamidă, la temperaturi cuprinse între 115 şi 135°C.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul unei manipulări uşoare şi al economiei de energie.

Dosar: nr. 111847
Data înregistrării: 06.08.1983
Data publicării: 30.10.1985
Int. Cl³: CO7C69/80
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Produse Cosmetice „Miraj", Bucureşti

PROCEDEU DE RECUPERARE A CUPRULUI DIN DEŞEURILE REZULTATE ÎN INDUSTRIA ELECTROTEHNICĂ
Brevet R.S.R. nr. 86772

Procedeul, conform invenţiei, constă în electroliza soluţiilor de azotat de cupru conţinînd 2—110 g/l Cu^{2+} şi avînd o aciditate cuprinsă între 0,1 şi 35 g/l NO_3^-, într-o celulă de electroliză cu catod metalic, anod de grafit şi membrană separatoare, în condiţii normale de temperatură şi la o densitate de curent de 2—3 A/dm². Soluţia de azotat de cupru se introduce în ambele spaţii ale celulei de electroliză sau numai în spaţiul catodic, variantă în care, în spaţiul anodic, se introduce apă acidulată cu acid azotic pînă la o aciditate de 20—40 g/l NO_3^-.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se foloseşte densitate mică de curent (2—3A/dm²), iar electroliza în condiţiile folosirii membranei separatoare decurge la temperatura mediului ambiant, eliminîndu-se posibilitatea oxidării sau a dizolvării cuprului depus pe catod la un consum mic de reactivi şi de energie (4—5 kW/kg cupru);

— se recuperează concomitent cu recuperarea cuprului şi soluţiile de acid azotic care se recirculă;

— se obţine cupru electrolitic cu o puritate mai mare de 98%.

Dosar nr. 109795
Data înregistrării: 21.01.1983
Data publicării: 30.04.1985
Int. Cl.³: C25C1/12
Titular: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, Bucureşti

MIGUEL PARAIRA
MARTA CALVET CORNET

Relaţie între polaritatea alcoolilor primari omologi şi conductivitatea sistemului alcool-hexatiocianferatul (III) de fier (III)

C.Z.:541.135.2:547.26

Se propune o metodă pentru identificarea alcoolilor primari omologi, cu ajutorul conductivităţii soluţiilor de alcool-hexatiocianferatul (III) de fier (III), care, la rîndul ei, este în funcţie de polaritatea alcoolului şi de masa moleculară a acestuia.

A method for the identification of the homologue primary alcohols with the help of the conductivity of the alcohol-iron hexathiocyano-ferrate (III) solutions, is presented which depends on the polarity and the mass of the alcohol.

Предлагается метод для идентификации гомологических первичных спиртов с помощью проводимости растворов спирт-гексатио-цианоферрат(III) железа(III), являющейся в свою очередь функцией от полярности спирта и его молекулярной массы.

În 1967, Buscarons şi Paraira [1] propun complexul tetratiociancobaltatul (II) de potasiu drept reactiv pentru identificarea calitativă a oxigenului în compuşi organici. Comportarea acestui complex, cînd este utilizat drept fază staţionară în cromatografia de gaze, a arătat că retenţia suferită de diverşi dizolvanţi este legată de polaritatea dizolvantului. Cu cît polaritatea este mai mare, cu atît este mai mare şi reţinerea[2].

În 1980, Paraira şi Calvet [3] studiază raportul dintre polaritatea alcoolilor primari omologi şi conductivitatea soluţiilor alcool — complex tetraciantiocobaltatul (II) de potasiu. Comportamentul complexului hexatiocianferatul (III) de fier faţă de solvenţii cu oxigen în moleculă, studiată de Davidson [4] prezintă analogii faţă de complexul de cobalt, deşi acesta se dovedeşte mai puţin selectiv.

În această lucrare s-a încercat să se stabilească o relaţie cantitativă între polaritatea alcoolului primar şi conductivitatea soluţiilor complexului de fier în alcoolul respectiv.

Partea experimentală

a. Aparatură şi reactivi

S-a folosit un conductometru digital CRISOM cu celulă de 0,81 cm^{-1}, utilizînd alcooli primari de puritate analitică. Pentru sinteza complexului, s-au folosit reactanţi PA.

b. Procedeul folosit

1. Prepararea reactanţilor

Tiocianatul feric a fost descoperit în 1790 de Winterl; Claus [5] a obţinut sarea cristalină neutralizînd acidul tiocianic cu hidroxid de fier, în timp ce Schlesinger şi van Valkerburgh [6] îl obţin prin reacţia dintre tiocianat de bariu şi sulfat de fier (III), filtrînd sulfatul de bariu format şi evaporînd în vid filtratul.

Metoda folosită în această lucrare constă în reacţia dintre clorura ferică şi tiocianat de potasiu, ambele PA, în raport molar 1:3, intim triturate în fază solidă, ceea ce determină apariţia imediată a colorăţiei roşie, caracteristică produsului. Se extrage cu etanol absolut, se evaporă dizolvantul, rămînînd astfel un reziduu roşu închis; acesta este uscat în exicator în vid.

2. Analiza complexului

În continuare, se dau rezultatele obţinute în analiza complexului hexatiocianferatului (III) de fier (III) cu menţionarea tehnicilor folosite:

Element	Tehnică analitică	Calculat, %	Găsit, %
Sulf	combustie şi analiză gravimetrică	41,77	41,57
Carbon	combustie	15,66	15,53
Azot	combustie	18,27	18,17

Rezultatele obţinute concordă cu formula stabilită în literatură pentru complex, $Fe[Fe(SCN)_6]$.

3. Tehnica încercării

Se dizolvă 0,2 g din complexul obţinut în 50 ml alcool primar (PA) şi se măsoară apoi conductivitatea specifică a complexului şi a alcoolului pur la aceeaşi temperatură. Rezultatele se dau în (Ω^{-1}, cm^{-1}).

Rezultate

Rezultatele obţinute în studiile de conductivitate sînt redate în tabelul 1.

MIGUEL PARAIRA şi MARTA CALVET CORNET Şcoala Superioară de Ingineri, de Telecomunicaţie. Universitatea Politehnică — Barcelona, Spania.

Tabelul 1

Alcool	Conductivitatea alcoolului, μ (Ω^{-1}, cm^{-1})	Conductivitatea sistemului alcool-complex μ (Ω^{-1}, cm^{-1}) 2	Conductivitatea corespunzînd complexului μ (Ω^{-1}, cm^{-1})
Metanol	2,55	340,00	337,45
Etanol	0,79	47,00	46,21
Propanol	3,54	36,00	32,46
Butanol	1,33	7,68	6,35
Pentanol	0,04	1,70	1,66

În tabelul 2 se prezintă conductibilitatea corespunzînd complexului în funcţie de conţinutul în grupă hidroxil al alcoolului şi de constanta sa dielectrică.

Tabelul 2

Alcoolul	Conductivitatea complexului (Y) μ (Ω^{-1}, cm^{-1})	Procentajul în hidroxil (X)	Constantă dielectrică (D)
Metanol	337,45	53,10	32,63
Etanol	46,20	36,90	24,30
Propanol	32,64	28,30	20,10
Butanol	6,37	22,90	17,80
Pentanol	1,65	19,30	13,90

Rezultatele obţinute se corelează astfel:

1. Conductivitate — procentaj de hidroxil în moleculă:

$$Y = 1{,}06 \cdot 10^{-6}\, X^{4{,}9}$$

cu un indice de corelare 0,977.

2. Conductivitate — constantă dielectrică:

$$Y = 3{,}8 \cdot 10^{-2} \exp (0{,}283D)$$

cu un indice de corelare 0,996.

Concluzii

Rezultatele obţinute în studiile de conductivitate arată că pe măsură ce creşte conţinutul în grupă hidroxil (ponderea acesteia în masa moleculară a alcoolului), adică pe măsură ce se măreşte polaritatea şi cu aceasta constanta dielectrică, scade masa moleculară a alcoolului şi creşte conductivitatea sistemului alcool — complex.

Acest rezultat poate să fie interpretat prin creşterea *constantei de instabilitate* a complexului în diverşi alcooli, respectiv, echilibrul:

$$Fe(SCN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6\ SCN^-$$

se deplasează spre dreapta, pe măsură ce creşte polaritatea alcoolului, conductivitatea specifică a sistemului crescînd pe măsură ce se măreşte numărul de ioni pe unitatea de volum.

Bibliografie

1. BUSCARONS, F. şi PARAIRA, M. Anal. Chim. Acta 37, 1967, p. 490.
2. BUSCARONS, F. şi PARAIRA, M. Inform. Quim. Anal. 23, 1966.
3. PARAIRA, M. şi CALVET, M. Afinidad, 37, nr. 370, 1980.
4. DAVIDSON D. Ind. Eng. Chem. 12, 1940 p. 40.
5. *** Claus Ann, 99—49, 1856.
6. SCHLESINGER, VAN VALKENBURGH. J. Am. Chem. Soc. 53, 1931. p. 1215.

Intrat în redacţie: 18.III.1985

recenzii

R. B. SEYMOUR şi TAI CHENG: History of Polyolefins. **Istoria poliolefinelor**, D. Reidel, Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1986, 336 pag.

Volumul grupează lucrările prezentate la Simpozionul privind istoria poliolefinelor, care a avut loc în 29 aprilie 1985, la Miami Beach, S.U.A. A intrat în obişnuinţa multora asocierea noţiunii de poliolefine de numele Ziegler-Natta, mai ales datorită faptului că aceşti savanţi au publicat prompt şi în detaliu rezultatele cercetărilor lor. Dar „aventura ştiinţifică" inegalată a poliolefinelor, de la 0,5 g polimer obţinut iniţial, la o producţie actuală de aproximativ de 36 mil. t/an, este legată de numele şi efortul creator al multor ingineri şi oameni de ştiinţă.

De la aceste începuturi pînă la producţia industrială de mari proporţii din zilele noastre, istoria poliolefinelor a parcurs un drum continuu ascendent, cu realizări practice şi teoretice fără egal.

În primele nouă capitole ale cărţii, sînt prezentate lucrările de cercetare şi dezvoltare care au condus la procesul industrial de fabricare a polietilenei de presiune înaltă, efectuate mai ales în laboratoarele firmei ICI, de către Fawcett şi Gibson şi, de asemenea, contribuţiile ulterioare ale firmei C.dF Chimie, care s-au finalizat prin industrializarea procesului de obţinere la presiune ridicată a polietilenei de joasă densitate, studiile de reticulare a poliolefinelor, lucrările iniţiale ale lui Ziegler-Natta, care au dus la realizarea proceselor de polimerizare a olefinelor la presiune joasă şi obţinerea polietilenei lineare de densitate ridicată, a polipropilenei cristaline şi a elastomerilor pe bază de polimeri şi copolimeri ai olefinelor.

Două capitole se ocupă de polimerii optic activi ai olefinelor şi de ionomeri. Patru capitole ale cărţii sînt consacrate studiilor referitoare la catalizatorii pentru polimerizarea olefinelor realizate după descoperirea catalizatorilor Ziegler-Natta. Aceste studii efectuate în ultimul deceniu au condus la rezultate de o importanţă greu de bănuit chiar după ce posibilităţile polimerizării stereospecifice au fost larg exploatate.

Sînt evidenţiate trei generaţii succesive de catalizatori, şi anume, catalizatorii pe bază de clorură de titan, $TiCl_3$, catalizatorii de $TiCl_3$ modificaţi şi sistemul $MgCl_2$-donori de electroni, caracterizaţi iniţial prin activităţi de 5—10 kg polipropilenă/g Ti şi ajungînd, în final, la activităţi de peste 1 000 kg polipropilenă/g Ti.

Perfecţionarea sistemelor catalitice a condus la elaborarea noului proces de obţinere a poliolefinelor în fază gazoasă în reactoare în strat fluidizat, în care pot fi obţinute, la presiuni joase, polietilenă de înaltă şi joasă densitate, polipropilenă şi, mai recent, polietilena de foarte joasă densitate, sub 0,900 g/cm^3.

Flexibilitatea deosebită a procesului de polimerizare în fază gazoasă, proprietăţile superioare ale produselor obţinute consumul redus de energie şi simplitatea instalaţiei sînt principalele caracteristici ale acestui nou procedeu, care domină piaţa poliolefinelor din ultimii ani.

Într-adevăr, în perioada 1980—1985, ponderea polietilenei de joasă densitate opţinută prin polimerizare în fază gazoasă a crescut la 10 la 38%, impunîndu-se mai ales în domeniul filmelor. Şi în această tehnologie s-a ajuns, în prezent, la a treia generaţie de catalizatori, fără ca posibilităţile procedeului să fie epuizate.

Sînt prezentate, de asemenea, progresele realizate în domeniul catalizatorilor Ziegler-Natta omogeni şi a catalizatorilor de tip Philipps, realizate de CNRS. Din materialele prezentate nu lipsesc descrieri ale condiţiilor excepţionale în care au lucrat echipe de cercetători care au realizat pentru prima dată reacţii la presiuni de mii de atmosfere, sau în condiţiile de toxicitate şi pericol ridicat, legat de manipularea eteni lichide sau a BF_3 şi nici unele „accidente" fericite, care s-au soldat cu descoperiri de mare valoare teoretică şi practică.

Prin bogăţia materialului ştiinţific prezentat, cartea este utilă cercetătorilor din domeniul istoriei ştiinţei şi inginerilor şi cercetătorilor care lucrează în domeniul catalizei şi polimerilor.

G. POP

NICOLAE VOICULESCU
LUCIA DOMINTE
MIHAELA SPIRATOS

Reacțiile liganzilor coordinați.

XIII. Polimerizarea alchinelor cu derivați aluminiu—organici

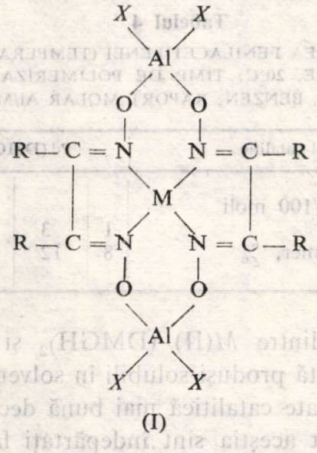
C.Z.: 66.095.26: 547.313

Sistemele catalitice $M(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$ și $M(DMGH)_2/AlEt_3$ (M = Ni, Pd) au fost utilizate la polimerizarea monomerilor alchinici (β-etinilnaftalena și fenilacetilena); pe baza studiilor efectuate, s-a stabilit raportul optim Al/M în reacțiile de polimerizare.

The catalytic systems: $M(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$ and $M(DMGH)_2AlEt_3$ (M = Ni, Pd) have been used for the polymerization of the alkynyl monomers (β-ethinylnaphtalene and phenylacethylene); the optimal report Al/M in the polymerization reactions was established.

Каталитические системы: $M(DMG)_2AlEt_3/AlEt_3$ и $M(DMGH)_2/AlEt_3$ (M = Ni, Pd) использовались для полимеризации алкинных мономеров (β-этинилнафтален, фенилацетилен); на основе проведенных работ было установлено оптимальное соотношение Al/M в реакциях полимеризации.

Studiile efectuate privind reactivitatea chimică a unor oxime coordinate față de o serie de derivați aluminiu-organici [1—6] au dovedit că formarea compușilor noi, cu structură macrociclică (formula I) are loc prin înlocuirea punților de hidrogen intramoleculare O—H—O, cu punți de aluminiu O—Al—O.



(I)

unde:

$R = -CH_3, -C_6H_5$;

$X = -C_2H_5, i\text{-}C_4H_6$, Cl, $-C_6H_5$;

M = Ni (II), Pd (II);

Concluziile desprinse din aceste studii, pe de o parte și rezultatele prezentate de alți autori [7—9] la polimerizarea monomerilor acetilenici prin utilizarea unor chelați de Fe, Co, Ni, drept catalizatori, pe de altă parte, au determinat efectuarea unui studiu comparativ cu privire la activitatea catalitică a compușilor corespunzători formulei (I), față de sisteme catalitice asemănătoare.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la polimerizarea β-etinilnaftalenei și fenilacetilenei, folosind drept catalizatori sistemele: $M(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$ (M = Ni (II) și Pd (II)) și $M(DMGH)_2/AlEt_3$ (M = Ni (II) și Pd (II)).

Partea experimentală

Monomerii: β-etinilnaftalena și fenilacetilena au fost sintetizați după metode din literatură [10, 11].

Sistemele catalitice: bisdimetilglioximații de nichel și paladiu au fost obținuți prin metoda lui Basu [12]. Compușii M(II) $(DMG)_2Al_2Et_4$ (M = Ni, Pd), rezultați din reacția bisdimetilglioximaților de nichel și paladiu cu $AlEt_3$ în heptan, au fost prezentați într-o lucrare anterioară [6].

Manipularea sistemelor catalitice s-a făcut în atmosferă inertă (azot sau argon uscat).

Trietilaluminiul s-a utilizat sub formă de soluție în toluen anhidru, la un raport toluen: $AlEt_3 = 3:1$.

Solvenții folosiți au fost purificați și uscați prin distilare de pe sodiu metalic, în prezența benzofenonei ca indicator de anhidrizare, și păstrați în atmosferă inertă.

Polimerizarea s-a efectuat într-un balon cu două gîturi, în atmosferă inertă. Ordinea de adăugare: chelat, solvent, trietilaluminiu și monomer s-a menținut aceeași pentru toate experiențele. După introducerea chelatului M(II) $(DMGH)_2$ și a soluției de trietilaluminiu în toluen, amestecul de reacție s-a

Dr. chim. NICOLAE VOICULESCU, chim. LUCIA DOMINTE și chim. MIHAELA SPIRATOS, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

menţinut la temperatura de 20°C, timp de 30 min, pentru a se obţine forma activă a catalizatorului. Apoi, la aceeaşi temperatură, s-a adăugat monomerul şi vasul de reacţie s-a menţinut la temperatura de 20°C, timp de 24 h. După trecerea timpului cerut de reacţie, sistemul catalitic a fost distrus cu o soluţie de HCl 2N. Au fost separate trei fracţiuni de polimeri: fracţiunea I, insolubilă în benzen, fracţiunea II, solubilă în benzen, dar insolubilă în cantităţi mari de alcool metilic şi fracţiunea III, insolubilă în amestec de alcool metilic : apă, în proporţie de 3:1. Fracţiunea I, după filtrare, s-a spălat de cîteva ori cu acid clorhidric concentrat, pentru distrugerea urmelor de catalizator, apoi, cu soluţie de carbonat de sodiu, cu apă şi, în final, cu alcool metilic. Polimerii au fost uscaţi în vacuum, la temperatura de 40°C, timp de 24 h.

Polimerii au fost caracterizaţi cu ajutorul spectrelor de RMN şi în IR. Spectrele de RMN au fost înregistrate utilizînd un spectrofotometru JEOL — 60 MHz, la temperatura camerei, folosind tetraclorura de carbon ca solvent şi tetrametilsilanul ca standard. Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Perkin-Elmer 577; probele au fost pastilate în KBr.

Rezultate şi discuţii

Polimerizarea β-etinilnaftalenei şi fenilacetilenei cu sistemele catalitice: M(II) $(DMGH)_2/AlEt_3$ şi M(II) $(DMG)_2\ Al_2Et_4/AlEt_3$ (M = Ni şi Pd) conduce la formarea poliacetilenelor (tabelele 1 şi 2).

Tabelul 1

POLIMERIZAREA FENILACETILENEI CU COMPUŞI ALUMINIU-ORGANICI[a)]

Nr. probei	Catalizator	Raport molar Al/M	Randament polimer, %			
			total	I	II	III
1	$Ni(DMGH)_2/AlEt_3$	5	45	25	10	10
2	$Ni(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$	5	10	—	5	5
3	$Pd(DMGH)_2/AlEt_3$	5	85	35	10	40
4	$Pd(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$	5	70	40	10	20

Tabelul 2

POLIMERIZAREA NAFTILACETILENEI CU COMPUŞI ALUMINIU-ORGANICI[a)]

Nr. probei	Catalizator	Raport molar Al/M	Randament polimer, %			
			total	I	II	III
1	$Ni(DMGH)_2/AlEt_3$	5	52	10	7	35
2	$Ni(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$	5	24	7	10	7
3	$Pd(DMGH)_2/AlEt_3$	5	74	56	10	8
4	$Pd(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$	5	65	10	5	50

a) Condiţiile reacţiei de polimerizare sînt: solvent, benzen: prepararea catalizatorului: 30 min, la 20°Ç; cantitatea de compus chelat, 10 mol % raportat la monomer; temperatura de polimerizare, 20°Ç; timp de polimerizare, 24 h; s-a utilizat soluţie de $AlEt_3$ în toluen 1:3.
DMGH — radicalul dimetilglioximei coordinate.

Pentru a stabili parametrii optimi ai reacţiilor de polimerizare, s-au efectuat reacţii la diverse rapoarte Al/M, diverse temperaturi, diverse concentraţii ale catalizatorului şi la diverşi timpi de polimerizare, pentru 100 g monomer.

Randamentul reacţiei de polimerizare depinde de natura ionului central şi rezultatele cele mai bune au fost obţinute utilizînd catalizatorul cu paladiu. Activitatea catalitică a sistemelor catalitice uilizate în polimerizarea naftil- şi fenilacetilenelor descreşte în ordinea:

$Pd(DMGH)_2/AlEt_3 > Pd(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3 > Ni(DMGH)_2/AlEt_3 >> Ni(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$

Compararea rezultatelor obţinute utilizînd sistemele catalitice: M(II) $(DMGH)_2/AlEt_3$ şi M(II) $(DMG)_2Al_2Et_4/AlEt_3$ a dus la concluzia că cele mai bune rezultate au fost obţinute cu sistemele catalitce M(II) $(DMGH)_2/AlEt_3$ (M = Ni şi Pd) la raportul molar Al/M = 5 (tabelele 1—3) şi la raportul molar monomer/catalizator = 10 (tabelul 4).

Tabelul 3

POLIMERIZAREA FENILACETILENEI (TEMPERATURA 20°C; TIMP DE POLIMERIZARE, 24 h; SOLVENT, BENZEN; RAPORT MOLAR MONOMER/CATALIZATOR = 10

Sistemul catalitic	$Pd(DMGH)_2/AlEt_3$					
Raport molar Al/Pd	2	3	4	5	7	10
Randament polimer, %	4	18	55	85	20	15

Tabelul 4

POLIMERIZAREA FENILACETILENEI (TEMPERATURA DE POLIMERIZARE, 20°C; TIMP DE POLIMERIZARE, 24 h; SOLVENT, BENZEN; RAPORT MOLAR Al/M = 5)

Sistemul catalitic	$Pd(DMGH)_2/AlEt_3$			
Moli catalizator/100 moli monomer	1	3	5	10
Randament polimer, %	8	12	30	85

În reacţia dintre M(II) $(DMGH)_2$ şi $Al(C_2H_5)_3$, probabil, rezultă produşi solubili în solvenţi organici, care au activitate catalitică mai bună decît compuşii izolaţi, întrucît aceştia sînt îndepărtaţi la separarea compuşilor M(II) $(DMG)_2Al_2Et_4$. Această afirmaţie este susţinută şi de faptul că derivaţii $M(II)(DMG)_2 \cdot Al_2Et_4$ nu au activitate catalitică eficientă la polimerizarea naftil- şi fenilacetilenelor, în timp ce sistemele M(II) $(DMGH)_2/AlEt_3$ sînt suficient de active.

Se poate presupune că la formarea sistemelor catalitice şi în mecanismul de polimerizare, un rol important îl joacă şi legăturile metal—metal, legături ce nu apar în compuşii cu trietilaluminiu.

Rezultatele obţinute duc la concluzia că viteza de polimerizare a monomerilor creşte cu raportul molar

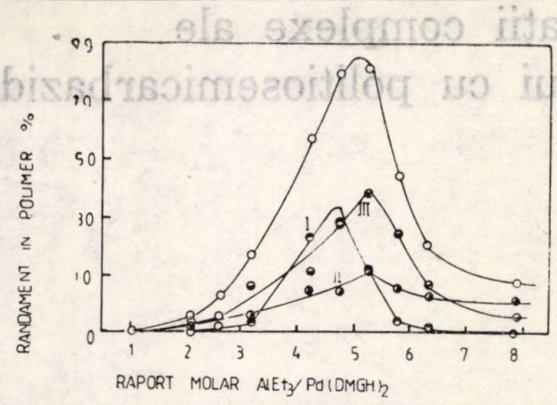


Fig. 1. Efectul raportului molar al sistemului catalitic $Pd(DMGH)_2/AlEt_3$ în polimerizarea fenilacetilenei raportat la randamentele polimerilor: — o — randamentul total al polimerului; — ◓ — randamentul polimerului (I); — ◑ — randamentul polimerului (II); — ◒ — randamentul polimerului (III).

al catalizatorului $M(DMGH)_2/AlEt_3$ pînă la raportul molar $Al/M = 5$, după care scade (fig. 1).

Polifenil- şi polinaftilacetilenele izolate sînt colorate de la portocaliu la maro, respectiv, de la galben la roşu închis şi sînt foarte stabile în aer.

Structura polimerilor a fost pusă în evidenţă prin spectroscopie în IR şi de RMN. Spectrele sînt tipice poliacetilenelor obţinute şi de alţi autori [9, 13].

Bibliografie

1. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 719.
2. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi ROMAN, L., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1 595.
3. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1 919.
4. VOICULESCU, N., AIRINEI, A. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 399.
5. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 237.
6. VOICULESCU, N., DOMINTE, L. şi SPIRATOS, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 2, 1986, p. 117.
7. NOGUCHI, H. şi KAMBARA, S., J. Polymer Sci. B, **1**, 1963, p. 553.
8. KAMBARA, S., HATANO, M., SERA, N. şi SHIMAMURA, K., J. Polymer Sci. B, **5**, 1967, p. 233.
9. SIMIONESCU, C., DUMITRESCU, S., PERCEC, V., NEGULESCU, I. şi DIACONU, I., J. Polymer Sci. Symposium nr. 42, 1973, p. 201.
10. ROBIN, J., Ann. Chim., **16**, 1931, p. 428.
11. FRANKE, W., ZEIGENBEIN, W. şi MEISTER, H., „New Method of Preparative Organic Chemistry", **III**, Academic Press, London, 1964, p. 443.
12. BASU, C., COOK, G. M. şi BELFORD, L., Inorg. Chem., **3**, 1964, p. 1361.
13. KERN, R. J., J. Polymer Sci. A, **1**, 1967, p. 621.

Intrat în redacţie: 5.IX.1985

recenzii

G. JINESCU: **Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică**, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1983, 449 pag.

Subiectul cărţii are largi aplicaţii în industria chimică, în hidrodinamica ce însoţeşte transferul de căldură, de masă sau reacţiile chimice, în transportul fluidelor şi în operaţiile unitare pentru separarea sistemelor eterogene fluid — solid. Sînt prezentate la început proprietăţile fluidelor, modelele fizice pentru descrierea comportării acestora şi principalele legi constitutive pentru caracterizarea fluidelor newtoniene şi nenewtoniene.

Capitolul al 3-lea se ocupă de statică. Se definesc forţele care acţionează într-un fluid, se deduce ecuaţia fundamentală a staticii şi se analizează şi rezolvă probleme de interes practic.

Dinamica fluidelor, domeniu cu multiple aplicaţii în sfera ingineriei chimice, este studiată în capitolul al 4-lea. Se prezintă principalele noţiuni, concepte şi metode de studiu. După o clasificare a mişcării fluidelor şi a regimurilor de curgere, se deduc ecuaţiile mişcării fluidului normal vîscos şi pe baza similitudinii şi analizei dimensionale criteriile de similitudine.

Capitolul al 5-lea se ocupă de mecanismul turbulent al transferului de impuls. În acest scop, sînt prezentate caracteristicile curgerii şi ecuaţiile mişcării turbulente.

Un capitol special este rezervat stratului limită hidrodinamic, în cadrul căruia este definit, i se prezintă principale particularităţi, se analizează desprinderea şi i se deduc ecuaţiile caracteristice. Cazurile particulare ale curgerii fluidelor omogene în regim laminar şi turbulent pentru fluide newtoniene şi nenewtoniene sînt analizate în capitolul al 7-lea. Problemele tratate: curgerea fluidelor prin conducte, căderea de presiune prin rezistenţe hidraulice locale, curgerea sub presiune prin orificii şi ajutaje etc., de real interes practic sînt sintetizate în ecuaţii uşor de utilizat şi în diagrame şi monograme simple.

Mişcarea sistemelor bifazice, capitolul al 8-lea, se ocupă de curgerea bifazică în conducte şi de mişcarea liberă a sistemelor disperse, care este descrisă prin modele fizice şi matematice argumentate şi prin imagini fotografice sugestive.

În capitolul al 8-lea sînt prezentate tehnici şi aparate pentru măsurarea principalilor parametri ai fluidelor: presiunea, debitul, viteza etc.

Un capitol aparte, prin importanţa şi aplicaţiile industriale, îl constituie transportul fluidelor. Sînt sintetizate principalele tipuri de pompe de lichide şi gaze. Se fac consideraţii asupra domeniului de utilizare şi de determinare a parametrilor funcţionali.

Amestecarea, subiectul capitolului al 11-lea, este caracterizată în variantele: barbotare cu gaz, mişcare forţată şi mişcare cu dispozitive mecanice rotative.

Pentru ultima variantă, se dau noţiuni de calcul utile în determinarea puterii motoarelor agitatoarelor şi a alegerii acestora din STAS.

Separarea fizico-mecanică a sistemelor eterogene lichid — solid reprezentate de sedimentare şi filtrare sînt studiate în capitolul al 12-lea.

Modul de abordare prin prezentarea principalilor factori care influenţează operaţiile unitare, determinarea mărimilor caracteristice, dimensionarea utilajelor şi a principalelor tipuri de aparate utilizate în sfera productivă, facilitează înţelegerea fundamentelor acestor operaţii şi subliniază deosebirile şi domeniile de aplicaţie ale fiecăreia.

În paralel, pentru fiecare operaţie este prezentată intensificarea realizată de cîmpul centrifug.

În capitolul al 13-lea sînt tratate separarea prin sedimentare, impact, prin filtrare şi procedeele electrostatice.

În final, se prezintă intensificarea prin fluidizare şi strat străpuns a operaţiilor unitare gaz — solid.

Cartea, prin importanţa fundamentală în toate capitolele ingineriei chimice a subiectelor dezvoltate se adresează specialiştilor: cercetători, proiectanţi, ingineri de exploatare şi studenţilor care activează sau studiază în unităţi cu profil chimic şi mecano-chimic.

Cartea prezintă într-o construcţie logică şi omogenă concepte, metode de studiu şi teorii ale unui domeniu dificil al ingineriei.

MIHAELA MIHAI

CONSTANTIN CIUGUREANU
CONSTANTIN H. BUDEANU

Combinaţii complexe ale nichelului cu politiosemicarbazide

C.Z.: 546.74—386

Au fost sintetizate noi combinaţii complexe ale nichelului cu poli-(1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazide). Prin analize fizico-chimice, s-a stabilit că un atom de nichel corespunde la un rest de tiosemicarbazidă, de care se leagă prin atomi de azot. De asemenea, s-a stabilit că nichelul coordinează o moleculă de apă. S-a studiat comportarea la temperatură a noilor combinaţii complexe prin derivatografie. Compuşii chimici sintetizaţi fac parte din grupa combinaţiilor complexe interne, neelectroliţi.

New complex compounds of nickel with poly-(1-thiocarbanilido-formyl-1-4-aryl-thiosemicarbazide have been synthesized. By physical and chemical analysis it is set down that a nickel atom corresponds to a residue of thiosemicarbazide to which it is linked by nitrogen atoms. The conclusion drawn is that the nickel coordinates a water molecule. The paper also studied, by means of derivative analysis, the behaviour at temperature of the new complex compounds. The synthesized chemical compounds belong to the group of chemical internal compounds, that is non-electrolytes.

Были синтезированы новые комплексные соединения никеля с поли(1-тиокарбанилидо-формил-4-арил-тиосемикарбазидами). С помощью физико-химического анализа было установлено, что один атом никеля соответствует одному тиосемикарбазидному остатку с которым связывается через азотные атомы. Было также установлено, что никель координирует одну молекулу воды. Изучалось поведение при температуре новых комплексных соединений методом дериватографии. Синтезированные химические соединения принадлежат к группе неэлектролитных, внутрикомплексованных производных.

Într-o lucrare anterioară [1], a fost prezentată sinteza şi caracterizarea unor noi politiosemicarbazide, preparate prin reacţia diizotiocianaţilor aromatici cu hidrazida acidului *p*-aminobenzoic.

Prezenţa în molecula politiosemicarbazidelor a unor grupări funcţionale active, cum ar fi gruparea tiocarbanilidică, ce alternează cu gruparea formiltiosemicarbazidică, explică reactivitatea mare a acestor compuşi.

Ca urmare a compoziţiei şi structurii lor, politiosemicarbazidele pot fi transformate chimic. Se pot obţine astfel combinaţii heterociclice, combinaţii chelatice etc., combinaţii care pot prezenta un interes practic deosebit.

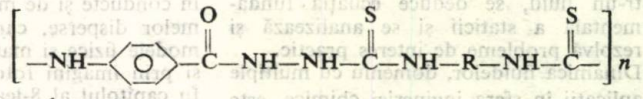
Au fost sintetizate şi caracterizate combinaţiile complexe ale politiosemicarbazidelor cu ionul de Cu bivalent [2].

Pentru a înlesni studiul transformărilor chimice ale politiosemicarbazidelor, au fost sintetizate o serie de tiosemicarbazide [3] precum şi derivaţii lor triazolici [4], tiadiazolici [5] şi combinaţii complexe cu ionii de Ni, Cu, Cd [6—8].

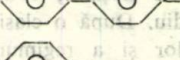
Politiosemicarbazide derivate de la diizotiocianaţi au obţinut Campdell şi Tomic [9], Budeanu [10] şi alţi cercetători.

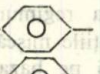
Partea experimentală

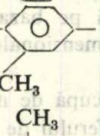
Combinaţiile complexe au fost obţinute prin amestecarea la temperatura camerei a soluţiilor în acetonă de azotat de nichel şi politiosemicarbazidă, sub agitare mecanică. S-au utilizat următoarele politiosemicarbazide

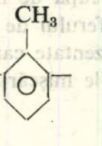


unde:

(I) R = 

(II) R = 

(III) R = 

(IV) R = 

Dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU şi prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN H. BUDEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE A COMBINAȚIILOR COMPLEXE A NICHELULUI CU POLITIOSEMICARBAZIDE

Substanța	N, %		C, %		H, %		S, %		Ni, %		H_2O, %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
I	14,18	14,47 14,52	51,04	51,32 51,44	3,44	3,78 3,81	12,97	13,32 13,35	11,89	12,23 12,19	3,64	3,88 3,91
II	16,75	16,94 17,08	43,09	42,82 42,96	3,11	3,65 3,59	15,32	15,84 15,79	14,05	14,53 14,41	4,31	4,28 4,35
III	16,21	16,67 16,59	44,47	44,71 44,69	3,47	3,68 3,71	14,82	15,01 15,19	13,59	13,97 13,83	4,17	4,29 4,35
IV	16,21	16,53 16,62	44,47	44,80 44,79	3,47	3,59 3,63	14,82	15,21 15,17	13,59	13,79 13,68	4,17	4,43 4,32

În continuare, notațiile (I)—(IV) se referă la complecșii de nichel corespunzători acestor politiosemicarbazide, notate în tabelul 3 cu (Ia), (IIa), (IIIa), (IVa).

Au rezultat produși solizi, bruni, stabili în timp, care au fost separați prin filtrare și spălați cu acetonă pînă la completa îndepărtare a urmelor de reactanți.

La amestecarea celor două soluții, s-a înregistrat o variație a *p*H-ului și s-a pus în evidență în filtrat, ionul azotat. Astfel *p*H-ul soluției de azotat de nichel în acetonă era de 5,5, al politiosemicarbazidelor 6, iar al amestecului de 3—3,5.

Prin schimbarea raportului molar de combinare a reactanților s-au obținut, în condiții identice, aceiași produși.

S-a lucrat cu raportul metal / ligand de 1/1, 1/2 și 2/1.

Lipsa ionului azotat în molecula complexului metalic, pusă în evidență prin analiză chimică și prezența acestuia în filtrat demonstrează, alături de alte argumente, că este vorba de complecși interni neelectroliți.

Analiza fizică și chimică arată că indiferent de raportul de combinare metal / ligand cu care s-a lucrat, s-au obținut compuși unitari care conțin un atom de nichel la o grupare acil- tiosemicarbazidică și o moleculă de apă. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Combinațiile complexe obținute sînt insolubile în apă, acetonă, alcool, cloroform și sînt solubile în dimetilformamidă și dimetilsulfoxid.

Structura și compoziția compușilor sintetizați au fost determinate prin analiza termică diferențială, termogravimetrie, termogravimetrie derivată, spectroscopie în infraroșu și analiză chimică.

Analiza termică a fost efectuată cu ajutorul unui derivatograf Paulik, Paulik, Erdley înregistrîndu-se curbele ATD, TGD și TG, la o viteză de încălzire de 8°C/min în intervalul de temperatură 20—900°C pentru compușii (I) și (III).

Spectrele în infraroșu au fost înregistrate la spectrofotometru UNICAM SP — 200 prin tehnica pastilării cu bromură de potasiu și au fost interpretate comparativ cu cele ale politiosemicarbazidelor de plecare.

Rezultate și discuții

1. *Derivatografie*

Din derivatogramele înregistrate s-au determinat, după F r e e m a n [11], energia de activare la diferite trepte de degradare pentru viteza maximă de reacție, ordinul de reacție pentru fiecare treaptă și pierderile în greutate înregistrate în fiecare proces termocinetic.

Rezultatele sînt consemnate în tabelul 2.

Tabelul 2

PIERDERILE ÎN GREUTATE, ORDINUL DE REACȚIE, ENERGIA DE ACTIVARE A COMBINAȚIILOR COMPLEXE (I) ȘI (III)

Substanța	Nr. procesului	Domeniul de temperatură, °C	W, %	n	E, kcal/mol
I	1	198—305	11,04	0,6	48,5
	2	305—472	17,27	1,0	15,6
	3	472—594	31,62	1,5	59,8
	4	594—710	39,71	1,3	56,3
III	1	189—298	10,71	0,0	63,2
	2	298—405	15,82	0,8	13,8
	3	405—570	33,71	1,3	55,9
	4	570—750	41,09	1,3	53,4

La o temperatură mai mare de 100°C, produșii cercetați se descompun în mai multe etape și au o stabilitate termică mai mare decît complecșii cuprului cu aceleași politiosemicarbazide [2].

Pentru compusul I, curba DTA indică un proces endoterm în intervalul de temperatură 105—195°C, cu un maxim la 184°C. Pe curba TG, acestui interval de temperatură îi corespunde o pierdere în greutate de aproximativ 4%, care se datorește eliminării apei din complex, valoare apropiată de procentul de apă determinat prin analiza gravimetrică (tabelul 1). Pe intervalul 195—305°C are loc un proces endoterm căruia îi corespunde o pierdere în greutate de 11%, o energie de activare de 48 kcal/mol și un ordin de reacție de 0,6. La temperaturi mai mari de 305°C, termograma mai prezintă trei procese exoterme. Energia de activare a proceselor de distrucție termică variază între 15 și 48 kcal/mol, iar ordinul de reacție variază în jur de 1, ceea ce demonstrează că mecanismul de reacție nu se schimbă sensibil în timpul încălzirii. Procesul de degradare termică se termină

la 710°C. Peste această temperatură se înregistrează pe curba TG o pierdere continuă în greutate pînă la circa 1 000°C. Această comportare a reziduului mineral în domeniul de temperatură menționat, se explică prin trecerea nichelului din starea de oxidare + 4 (NiO_2), în starea de oxidare + 2 (NiO). Este cunoscut că în domeniul de temperatură 507—1 027°C, pe lîngă NiO se găsește în amestec și NiO_2 care, însă, la creșterea temperaturii se reduce la NiO, astfel că ponderea nichelului în complex, determinată și pe această cale, este de circa 12%, în concordanță cu rezultatele analizei chimice.

Compusul (III), care este complexul nichelului cu poli-[1-(*o*-tolil-tiocarbanilido)-formil-4-0′-tolil-tiosemicarbazida], se descompune termic în 5 etape principale. Primul proces este endoterm, are loc între 110 și 189°C, cu o pierdere în greutate de circa 4%. Este procesul de eliminare a apei. Între 189—298°C, se desfășoară un proces endoterm căruia îi corespunde o pierdere în greutate de 10,7%, o energie de activare de 63 kcal/mol și un ordin de reacție de 0,0. Etapa principală a procesului are loc între 298—405°C, cu o pierdere în greutate de 15,8%, energia de activare de 13 kcal/mol, ordin de reacție 0,8. Este un proces puternic exoterm. Descompunerea termică se definitivează la 750°C. Reziduul mineral conține 13,9% nichel.

Rezultatele înregistrate sînt în concordanță cu analiza chimică și confirmă ipoteza că în molecula complecșilor, unei unități structurale a ligandului îi corespunde o moleculă de apă și un ion de nichel.

2. *Spectroscopie în infraroșu*

Politiosemicarbazidele utilizate drept liganzi, avînd în moleculă atomi diferiți dar cu electronegativități apropiate și electroni π implicați în sisteme de conjugare, care pot genera diverse forme tautomere, ridică probleme deosebite de structură pentru combinațiile complexe. Se pune, în primul rînd, problema stabilirii locului de fixare a metalului de molecula organică; prin atomul de sulf sau prin cel de azot.

Spectroscopia în infraroșu, corelată cu alte metode de analiză, oferă posibilitatea stabilirii structurii complecșilor studiați cu o precizie satisfăcătoare.

Spectrele în infraroșu ale complecșilor (I)—(IV), conțin benzile vibrațiilor de valență caracteristice modificărilor provocate în molecula politiosemicarbazidelor de prezența ionului metalic.

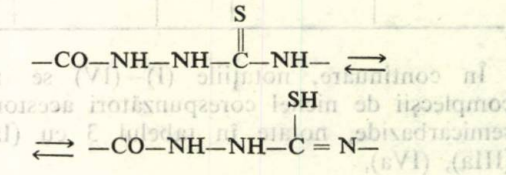
Tabelul 3

BENZI ÎN IR, cm^{-1}, CARACTERISTICE COMPUȘILOR (I)—(IV) ȘI (^{I}a)—(^{IV}a)

Substanța	ν N—H	ν C=O	ν C—N	ν C=S	Nucleul aromatic	
					ν C—C	δ C—H
I_a	3 420 *fi*	1 660 *i*	1 300 *i*	1 150 *i*	1 525 *i*	810 *i*
I	3 350 *i*	1 620 *i*	1 100 *i*	1 190 *i*	1 525 *i*	810 *i*
II_a	3 415 *fi*	1 655 *i*	1 290 *i*	1 150 *i*	1 500 *i*	850 *i*
II	3 320 *i*	1 615 *i*	1 100 *i*	1 190 *i*	1 510 *i*	850 *i*

Notă: *fi* = foarte intens; *i* = intens.

Astfel, în domeniul 1 100—1 200 cm^{-1}, unde apar frecvențele vibrațiilor de valență $\nu_{C=S}$, nu există modificări față de spectrul ligandului corespunzător, dovadă că gruparea C = S nu a fost afectată prin complexare. De asemenea, frecvențele vibrațiilor de valență $\nu_{C=N}$ apar în domeniul 860—1 150 cm^{-1} și nu la valori mai mari, ceea ce demonstrează că nichelul se leagă prin intermediul azotului și nu al sulfului. Formarea legăturii Ni—S presupune o transformare tautomeră în molecula ligandului, care ar consta în migrarea protonului de la un azot vecin grupei C = S, la sulf și realizarea, concomitent, a unei legături duble C = N în restul tiosemicarbazidei, legătură care s-ar păstra și în molecula complexului.



Vibrațiile de valență a legăturii C = N, $\nu_{C=N}$, apar la lungimi de undă mult mai mari, și anume, în zona 2 100 cm^{-1}, zonă lipsită total de benzi în spectrele în IR ale tuturor complecșilor studiați. Chiar dacă s-ar ține seama și de efectele de conjugare în care ar fi implicată gruparea C = N, care ar duce la scăderea ordinului legăturii (deci și a frecvenței), trebuie să admitem, totuși, că $\nu_{C=N}$ ar apare la valori mult mai mari decît 1 000 cm^{-1}.

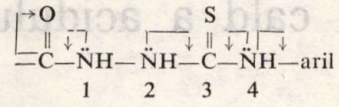
De asemenea, banda amidă (I), care apare în spectrele liganzilor în zona 1 660 cm^{-1}, în spectrele complecșilor apare la valori mai mici, 1 600—1 620 cm^{-1}, ca urmare, probabil, a implicării oxigenului grupei amidice în coordinație cu atomul de nichel, coordinație care diminuează ordinul legăturii C = O, deci și al frecvenței corespunzătoare, suprapunîndu-se cu banda $\nu_{C=N}$.

În spectrele complecșilor acil—tiosemicarbazidelor cu ionul de nichel [6], care servesc ca modele mai simple pentru studiul complecșilor politiosemicarbazidelor, banda din zona 3 350 cm^{-1} atribuită $\nu_{C=N}$, are o intensitate mult mai mică decît în spectrele tiosemicarbazidelor corespunzătoare, ceea ce indică un număr mai mic de grupări NH, ca urmare a complexării ligandului organic de către nichel prin atomul de azot. În spectrele complecșilor politiosemicarbazidelor cu ionul de nichel, această scădere este nesemnificativă, ca urmare a numărului încă destul de mare de grupări NH de pe lanțul macromoleculei, rămase nealterate prin complexare.

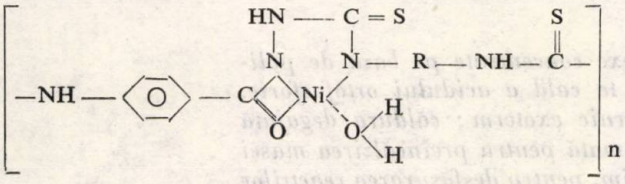
Observațiile desprinse din analiza spectrelor în infraroșu, sînt în concordanță, pe de o parte, cu rezultatele unor cercetări după care metalele din prima serie tranziționlă (metale de clasă „a") formează cu precădere legături stabile prin azot cu diverși liganzi care conțin în moleculă și sulf [13—15] și, pe de altă parte, cu structura electronică a ligandului organic.

În gruparea acil-tiosemicarbazidică, electronii *p* ai atomilor de azot 1 și 4 sînt angajați de electronii π ai legăturii >C = O pe de o parte și ai legăturii C = S pe de altă parte, într-un sistem de conjugare

$p-\pi$, care face ca atomii de hidrogen din pozițiile 1 și 4 să aibă mobilitate mai mare.



Rezultatele analizei chimice, spectrale, termogravimetrice, precum și observațiile teoretice prezentate, determină să se presupună că în complecșii sintetizați nichelul se leagă covalent de atomii de azot 1 și 4, coordinativ de oxigenul grupei C = O și, de asemenea, coordinează o moleculă de apă.



Structura propusă este în concordanță cu observațiile lui B a s o l o [16—17], privind contribuția factorilor sterici și electronici [18], la determinarea modului de coordinare a grupei —NCS în cazul liganzilor voluminoși.

Concluzii

Au fost sintetizate și caracterizate fizico-chimic patru noi combinații complexe ale nichelului cu poli-(1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazide).

Structura noilor combinații a fost stabilită prin analize chimice și fizice (spectroscopie în IR, derivatografie).

S-a stabilit, pe baza analizelor și a structurii electronice, că nichelul se atașează ligandului organic prin intermediul atomilor de azot și coordinează o moleculă de apă.

Compușii obținuți sînt complecși interni, neelectroliți.

Bibliografie

1. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **15**, nr. 1, 1969, p. 55.
2. CIUGUREANU, C., CIUGUREANU, M. și BUDEANU, C. H., Revue Roumaine de Chimie, **24**, nr. 11—12, 1979, p. 1 471.
3. BUDEANU, E., BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **13**, nr. 2, 1969, p. 157.
4. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **14**, nr. 1, 1968, p. 81.
5. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **17**, nr. 1, 1971, p. 53.
6. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **16**, nr. 2, 1970, p. 135.
7. BUDEANU, E., BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **14**, nr. 1, 1968, p. 93.
8. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **15**, nr. 2, 1969, p. 145.
9. CAMPBELL, T. W. și TOMIC, E. A., J. Polym. Sci. **62**, 1962, p. 56.
10. BUDEANU, C. H., An. șt. Univ. Iași, S.I.C., **12**, 1967, p. 93.
11. FREEMAN, E. S. și CARROLL, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394.
12. TURCO, A. și PECILE, I., Nature, **191**, 1961, p. 66.
13. LEWIS, J., NYHOLM, R. S. și SMITH, P. W., J. Chem. Soc., 1961, p. 4 590.
14. CHAT, J., AHRLAND și DAVIES, P., Nature, **124**. 1959, p. 256.
15. PEARSON, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **85**. 1963, p. 3 533.
16. BURMEISTER, J. L. și BASOLO, F., Inorg. Chem., 3. 1964, p. 1 587.
17. BASOLO, F. și GRAY, H. B., J. Amer. Chem. Soc., **82**. 1960, p. 4 200.
18. LEWIS, J. și NYHOLM, R. S., J. Chem. Soc., 1961, p. 5 490.

Intrat în redacție: 15.IX.1984

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT STABILIZAT DE AZOTAT DE AMONIU SAU NITROCALCAR

Brevet R.S.R. nr. 88316

Conform procedeului, în scopul evitării aglomerării produsului final la depozitare, azotatul de amoniu impurificat cu ioni de calciu se tratează, la temperaturi de 120—140°C, cu o soluție fosfonitrică amonizată cu sau fără adaos de dolomită. Se are în vedere ca să existe un raport stoichiometric între conținutul de P_2O_5 solubil al soluției și ionii de calciu.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul obținerii unui îngrășămînt stabilizat de azotat de amoniu sau de nitrocalcar, evitîndu-se aglomerarea acestuia la depozitare.

Dosar nr. 113880
Data înregistrării: 10.03.1984
Data publicării: 30.12.1985
Int. Cl.[3]: C05C1/02// C05C1/08

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Turnu-Măgurele

ANTISPUMANT PE BAZĂ DE AGENȚI DE SUPRAFAȚĂ NEIONICI

Brevet R.S.R. nr. 88160

Antispumantul conform invenției se utilizează în industria de celuloză și hîrtie și industria pielăriei. Este constituit dintr-un amestec de 6—20 părți în greutate polioxietilenglicoleter al alcoolilor naturali $C_{16}—C_{18}$, cu grad de etoxilare n = 3—6 și 15—45 părți în greutate polioxietilenglicolester al trigliceridei ricinoleice, cu grad de etoxilare n = 3—6, eventual cu un adaos de pînă la 45 părți în greutate o hidrocarbură lichidă de preferință ulei mineral, cu viscozitate maximă de 30 cSt la 20°C și/sau pînă la 65 părți în greutate apă.

Avantajele prezentate de antispumantul conform invenției, constau în faptul că sînt amestecuri ușor dispersabile în apă, cu activitate antispumantă optimă la concentrații de 10—100 p.p.m. în sisteme apoase, care tind să spumeze și sînt compatibile cu agenții de suprafață anionici, cationici și neionici.

Dosar nr. 111842
Data înregistrării: 05.08.1983
Data publicării: 30.12.1985
Int. Cl.[3]: B01D19/04

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Detergenți, Timișoara

CAROLINA HAGIU
MIHAI TALABĂ
DAN NICHITOIU

Analiza termică a procesului de amonizare la cald a acidului ortofosforic

C.Z.: 631.893:681.5.015

La obținerea îngrășămintelor complexe concentrate pe bază de polifosfați de amoniu prin amonizarea la cald a acidului ortofosforic, procesul chimic principal este puternic exoterm; căldura degajată în reacțiile de neutralizare este consumată pentru preîncălzirea masei de reacție, pînă la temperatura de regim, pentru desfășurarea reacțiilor endoterme de descompunere a ortofosfaților și pentru evaporarea apei. Pentru stabilirea condițiilor în care procesul poate fi realizat autoterm sau cu un aport cît mai mic de energie, se face o analiză termică a procesului pe baza datelor obținute prin rezolvarea la calculator a modelului matematic de bilanț termic. Rezultatele obținute permit stabilirea condițiilor în care procesul se realizează autoterm ($Q_{ex} = 0$), precum și calculul consumului de căldură la realizarea procesului în diferite condiții.

The main chemical process in the manufacturing of concentrated complex fertilizers based on ammonium polyphosphates by the warm ammonization of the orthophosphoric acid is strongly thermopositive; the heat released in the neutralization reactions is used for the preheating of the reaction mass up to the working temperature, for the performance of the endothermal reactions which determine the decomposition of the orthophosphates and the evaporation of the water. In order to set down the conditions for the autothermal analysis of the process or for the use of a small amount of energy, a thermal analysis of the process is necessary based on the data obtained by the computation of the mathematic model of the thermal balance. The results thus obtained make possible the setting down of the conditions for the autothermal performance of the process ($Q_{ex} = 0$). It was also calculated the heat consumption during the process under different conditions.

При получении концентрированных комплексных удобрений на основе полифосфатов аммония аммонизацией при температуре ортофосфорной кислоты, главный химический процесс является экзотермическим; выделяемая в реакциях нейтрализации теплота расходуется для подогрева реакционной массы до температуры режима, для протекания эндотермических реакций разложения ортофосфатов и для испарения воды. Для определения условий, в которых процесс может осуществляться автотермически или по возможности с меньшими расходом энергии, делается термический анализ процесса на основе данных, полученных решением на калькуляторе математической модели термического баланса. Полученные результаты позволяют установить условия в которых процесс протекает автотермически ($Q_{ex} = 0$), а также расчет расходуемого тепла для реализации процесса в различных условиях.

Diversificarea sortimentelor de îngrășăminte sub aspectul conținutului de substanță activă și al naturii și raportului dintre elementele nutritive este una din sarcinile fundamentale ale industriei îngrășămintelor chimice. În acest context, capătă o importanță din ce în ce mai mare cercetările în domeniul obținerii polifosfaților de amoniu și a îngrășămintelor complexe, solide sau lichide pe baza acestora. Eficiența utilizării polifosfaților de amoniu, evidențiată prin numeroase testări agrochimice, demonstrează că, în majoritatea cazurilor, polifosfații de amoniu dau rezultate mult mai bune decît îngrășămintele complexe uzuale. În plus, conținutul ridicat de substanța activă determină micșorarea corespunzătoare a cheltuielilor de depozitare, transport și încorporare [1, 2].

Dintre metodele cunoscute pentru obținerea polifosfaților de amoniu, amonizarea la cald a acidului ortofosforic prezintă o deosebită importanță, fiind una din cele mai eficiente metode [2—7, 11—12].

Dr. ing. CAROLINA HAGIU, ing. MIHAI TALABĂ și ing. DAN NICHITOIU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

MODELE MATEMATICE SECUNDARE DE BILANȚ DE MASĂ

COMPONENT	kg/h
	FAZA LICHIDĂ (TOPITURA)
$NH_4H_2PO_4$	$m_{NH_4H_2PO_4} = 1{,}6197\ m_{[\,]l}\ \overline{X}^{orto}_{P_2O_5}$
$NH_4H_3P_2O_7$	$m_{NH_4H_3P_2O_7} = 0{,}9948\ m^0_{H_3PO_4} + m_{[\,]l}\left(1{,}3732\ \overline{X}^{orto}_{P_2O_5} + 1{,}3732\ \overline{X}^{piro}_{P_2O_5} - 0{,}6866\ \overline{X}^{tetra}_{P_2O_5} - 13{,}9286\ \overline{X}_N - 0{,}4577\ \overline{X}^{tri}_{P_2O_5}\right)$
$(NH_4)_2H_2P_2O_7$	$m_{(NH_4)_2H_2P_2O_7} = m_{[\,]l}\left(15{,}1428\ \overline{X}_N - 2{,}9859\ \overline{X}^{orto}_{P_2O_5} - 1{,}4929\ \overline{X}^{piro}_{P_2O_5} - 0{,}9953\ \overline{X}^{tri}_{P_2O_5} - 0{,}7465\ \overline{X}^{tetra}_{P_2O_5}\right)$
$NH_4H_4P_3O_{10}$	$m_{NH_4H_4P_3O_{10}} = 1{,}2911\ m_{[\,]l}\ \overline{X}^{tri}_{P_2O_5}$
$NH_4H_5P_4O_{13}$	$m_{NH_4H_5P_4O_{13}} = 1{,}25\ m_{[\,]l}\ \overline{X}^{tetra}_{P_2O_5}$
$(NH_4)_2SO_4$	$m_{(NH_4)_2SO_4} = 1{,}3469\ m^0_{[\,]l}\ \overline{X}^0_{H_2SO_4}$
H_2O	$m_{H_2O} = m_{[\,]l}\ \overline{X}_{H_2O}$ $\qquad A = 1 - 0{,}007\ \overline{X}^{orto}_{P_2O_5} + 0{,}1197\ \overline{X}^{piro}_{P_2O_5} + 0{,}1619\ \overline{X}^{tri}_{P_2O_5} +$
A''	$m_{A''} = m_{[\,]l}\ \overline{X}_{A''}$ $\qquad + 0{,}1831\ \overline{X}^{tetra}_{P_2O_5} + 1{,}21\ \overline{X}_N - \overline{X}_{H_2O} - \overline{X}_{A''}$
$[\,]_{top}$	$m_{top} = \left(0{,}9948\ m^0_{H_3PO_4} + 1{,}3469\ m^0_{[\,]l}\ \overline{X}^0_{H_2SO_4}\right)/_A$
	FAZA GAZOASĂ
NH_3	$m_{NH_3} = m^0_{NH_3} - 1{,}0864\ m^0_{[\,]l}\ \overline{X}^0_{H_3PO_4} + m_{[\,]l}\left[0{,}1197\left(\overline{X}^{orto}_{P_2O_5} + \overline{X}^{piro}_{P_2O_5} + \overline{X}^{tri}_{P_2O_5} + \overline{X}^{tetra}_{P_2O_5}\right) - 1{,}2143\ \overline{X}_N\right] - 0{,}3469\ m^0_{[\,]l}\ \overline{X}^0_{H_2SO_4}$
H_2O	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O} - m_{H_2O[\,]l}$
$[\,]_g$	$m_{[\,]g} = m_{NH_3} + m_{H_2O}$
TOTAL	$m_T = m^0_T$

Procesul chimic de amonizare a acidului ortofosforic este puternic exoterm; căldura degajată în reacțiile de neutralizare determină creșterea temperaturii masei de reacție, evaporarea apei și desfășurarea reacțiilor de descompunere a ortofosfaților de amoniu. Prin evaporarea apei, este posibilă, în anumite condiții, obținerea, într-o singură treaptă de amonizare, a topiturii de polifosfat de amoniu, care poate fi solidificată, fără a mai fi necesară o concentrare prealabilă a produsului. De asemenea, în anumite condiții, este posibil ca procesul să se desfășoare fără consum de energie din exterior, căldura de reacție fiind suficientă pentru a asigura încălzirea masei de reacție pînă la temperatura de regim și desfășurarea proceselor endoterme. Ca urmare, prezintă un deosebit interes analiza termică a procesului, analiză ce se realizează pe baza modelului matematic de bilanț termic.

1. Modele matematice de bilanț de masă și termic

Bilanț de masă

Formarea polifosfaților de amoniu prin amonizarea la cald a acidului ortofosforic se poate desfășura după mecanisme diferite, în funcție de raportul dintre viteza de încălzire a amestecului și deshidratare a acidului ortofosforic cu formare de acid polifosforic și viteza de amonizare a acidului ortofosforic și deshidratare a ortofosfaților [7]. Prin amonizarea acidului fosforic de extracție la temperaturi de 230 ÷ 260°C și $pH = 4{,}2 \div 5{,}8$, produsul obținut conține fosfat monoamoniacal, pirofosfat mono- și diamoniacal, tripolifosfat și tetrapolifosfat monoamoniacali și sulfat de amoniu [2]. În acest caz, procesele de transformare independente pot fi reprezentate prin ecuațiile (1) — (7):

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4 \quad (1)$$

$$2NH_4H_2PO_4 = NH_4H_3P_2O_7 + NH_3 + H_2O \quad (2)$$

$$NH_4H_3P_2O_7 + NH_3 = (NH_4)_2H_2P_2O_7 \quad (3)$$

$$NH_4H_2PO_4 + NH_4H_3P_2O_7 = NH_4H_4P_3O_{10} + NH_3 + H_2O \quad (4)$$

$$2NH_4H_3P_2O_7 = NH_4H_5P_4O_{13} + NH_3 + H_2O \quad (5)$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4 \quad (6)$$

$$H_2O_{[]l} \rightleftarrows H_2O_{[]g} \quad (7)$$

Pe baza acestor procese de transformare și utilizînd metoda generală de elaborare a ecuațiilor de bilanț de masă [8] se stabilesc ecuațiile secundare de

bilanţ de masă, prezentate în tabelul 1. Pentru utilizarea acestora la calculul bilanţului termic, sînt necesare, pe lîngă mărimile iniţiale, date privind compoziţia topiturii de polifosfat de amoniu; conţinutul de P_2O_5 sub formele orto, piro-, tri- şi tetrapolifosfat, conţinutul de N, inertele şi umiditatea.

Bilanţ termic. Ecuaţia generală de bilanţ termic pentru procesul de amonizare la cald a soluţiilor de acid ortofosforic se scrie sub forma:

$$Q^0_{[]l} + Q^0_{[]g} + Q_{pr} + Q_{ex} = Q_{top} + Q_{[]g} \quad (8)$$

în care:

$Q^0_{[]l}$ este cantitatea de căldură adusă cu faza lichidă iniţială, kJ;

Q_{top} — cantitatea de căldură preluată de topitura de polifosfat;

$Q^0_{[]g}$, $Q_{[]g}$ — cantitatea de căldură introdusă cu amoniacul, respectiv, preluată de faza gazoasă finală;

Q_{ex} — căldura cedată ($Q_{ex} < 0$) sau preluată ($Q_{ex} > 0$) de sistem. În cazul cînd $Q_{ex} = 0$, procesul se desfăşoară autoterm;

Q_{pr} — căldura degajată în procesul de amonizare. Luînd în consideraţie procesele de transformare (1) — (7). Q_{pr} se calculează cu ecuaţia (9):

$$Q_{pr} = m_{NH_4H_2PO_4} \cdot \Delta_{R_1} H^0_T + m_{NH_4H_3P_2O_7} \cdot \Delta_{R_2} H^0_T + \\ + m_{(NH_4)_2H_2P_2O_7} \cdot \Delta_{R_3} H^0_T + m_{NH_4H_4P_3O_{10}} \cdot \Delta_{R_4} H^0_T + \\ + m_{NH_4H_5P_4O_{13}} \cdot \Delta_{R_5} H^0_T + m_{(NH_4)_2SO_4} \cdot \Delta_{R_6} H^0_T - m^{vap}_{H_2O} \cdot \Delta H_{vap} \quad (9)$$

în care:

m_{Ai} este masa componentelor ce intervin în proces; relaţiile pentru calculul acestor mărimi sînt cele prezentate în tabelul 1, kg;

$\Delta_R \cdot H^0_T$, ΔH_{vap} — efectul termic al proceselor de transformare (1—6) şi căldura latentă de vaporizare a apei kj/kg.

Efectele termice ale reacţiilor chimice (1)—(6), la temperatura T, se calculează pe baza efectelor termice standard şi ţinînd cont de variaţia cu temperatura a acestora. Pe baza mărimilor termodinamice prezentate în tabelele (2) şi (3), s-au stabilit ecuaţiile

Tabelul 2

ENTALPII STANDARD DE FORMARE, ΔH^0_f

Component	Temperatura, °C	U.M.	Valoare numerică (relaţie)	Bibliografie
$H_3PO_{4[l]}$	25	kcal/mol	−300,85	[9]
$NH_{3[g]}$	25	kcal/mol	−11,0	[10]
H_2O vapori	25	kcal/mol	−68,3174	[10]
$(NH_4)_2SO_{4[s]}$	18	kcal/mol	−279,08	[10]
$H_2SO_{4[l]}$	18	kcal/mol	−193,75	[10]
Fosfaţi şi polifosfaţi de amoniu individuali				
Polifosfat de amoniu (amestec de polifosfaţi individuali)	25	kcal/mol	$-30{,}8m - -235{,}05n - 76{,}2$	[11]
	25	kcal/mol	$30{,}686 \cdot I_N - 471{,}49 + \sum_{n=1}^{n} \frac{2}{n} \cdot tn \cdot (-74{,}77)$	[11]

Tabelul 3

ECUAŢII DE CALCUL AL CAPACITĂŢII CALORICE, Cp, cal/mol. °C

Component	Ecuaţia de calcul pentru Cp	Bibliografie
Soluţii de acid fosforic	$35{,}348 - 21{,}107 \cdot X^0_{H_2O} + 0{,}235 (X^0_{H_2O})^2 - 5{,}198 (X^0_{H_2O})^3 + 8{,}7154 \cdot (X^0_{H_2O})^4 + [0{,}105 - 0{,}104 \cdot X^0_{H_2O} - 0{,}149 (X^0_{H_2O})^2 - 0{,}318 (X^0_{H_2O})^3 - 0{,}169 (X^0_{H_2O})^4] \cdot t$	[11]
Topitură de polifosfaţi de amoniu	$\left[0{,}1066 - 0{,}0013 I_N + 0{,}286 \cdot \sum_{n=1}^{n} \frac{2}{n} \cdot tn\right] \cdot t + 6{,}72 I_N + 10{,}254 + 4{,}689 \cdot \sum_{n=1}^{n} \frac{2}{n} \cdot t_n$	[12]
$NH_{3[g]}$	$5{,}92 + 0{,}008963 \cdot T - 1{,}764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	[9]
$H_2O_{[g]}$	$6{,}89 + 0{,}003283\ T + 3{,}43 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	[9]
Fosfaţi şi polifosfaţi de amoniu individuali	$(0{,}0533\ n - 0{,}0013\ m + 0{,}0286) T + 6{,}27\ m + 5{,}127\ n + 4{,}689$	[11]
$H_2SO_{4[l]}$	$Cp_{291} = 31{,}3$	[10]
$(NH_4)_2SO_{4[s]}$	$Cp_{291} = 51{,}6$	[10]

Tabelul 4

ECUAȚII PENTRU CALCULUL EFECTELOR TERMICE ALE PROCESELOR (1)- (7)

Procesul de transformare	$\Delta_R H_T^0$, kJ/kg
1	$-1098{,}75-\left[0{,}2256-0{,}8623\,X_{H_2O}^0-0{,}1273\,(X_{H_2O}^0)^2-0{,}4766\,(X_{H_2O}^0)^3+0{,}1637\,(X_{H_2O}^0)^4\right](T-298)$
2	$740{,}7354-0{,}3991\cdot T$
3	$-422{,}8958+0{,}0217\cdot T$
4	$404{,}5335-0{,}0106\cdot T$
5	$266{,}5573+0{,}0978\cdot T$
6	$-2466{,}3885+0{,}3773\cdot T$
7	$\Delta H_{vap}=2260\ldots$ [13]

Tabelul 5

ECUAȚII ALGEBRICE DE BILANȚ TERMIC

	CĂLDURI INTRATE, kJ/h	CĂLDURI IEȘITE, kJ/h
FAZA LICHIDĂ	$Q_{[]l}^{o}=m_{[]l}^{o}\cdot {}^{t_{01}}Cp_{[]l}\cdot t_{01}$	$Q_{[]l}=\dfrac{0{,}9948\,m_{H_3PO_4}^{o}+1{,}3469\,m_{H_2SO_4}^{o}}{A}\,{}^{t}Cp_{[]l}\cdot t$
FAZA GAZOASĂ	$O_{[]g}^{o}=m_{[]g}^{o}\cdot {}^{t_{02}}Cp_{NH_3}\cdot t_{02}$	$O_{[]g}=\left(m_{NH_3}-m_{[]l}\,\overline{X}_N\,\dfrac{17}{14}\right){}^{t}Cp_{NH_3}t+\left(m_{H_2O}^{o}-m_{[]l}\,\overline{X}_{H_2O[]l}\right){}^{t}Cp_{H_2O[]g}\cdot t$
CĂLDURA DE PROCES	$Q_{pr}=1{,}6197\,m_{[]l}\,\overline{X}_{P_2O_5}^{orto}\,(\Delta_{R_1}H_T^o)+[0{,}9948\,m_{H_3PO_4}^{o}+m_{[]l}\,(1{,}3732\,\overline{X}_{P_2O_5}^{orto}+1{,}3732\,\overline{X}_{P_2O_5}^{piro}-0{,}4577\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tri}-0{,}6866\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tetra}-13{,}9286\,\overline{X}_N)]\,(\Delta_{R_2}H_T^o)+m_{[]l}\,(15{,}142\,\overline{X}_N-2{,}9859\,\overline{X}_{P_2O_5}^{orto}-1{,}4929\,\overline{X}_{P_2O_5}^{piro}-0{,}9953\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tri}-0{,}7465\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tetra})\,(\Delta_{R_3}H_T^o)+1{,}2911\,m_{[]l}\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tri}\,(\Delta_{R_4}H_T^o)+1{,}25\,m_{[]l}\,\overline{X}_{P_2O_5}^{tetra}\cdot(\Delta_{R_5}H_T^o)+1{,}3469\,m_{H_2SO_4}^{o}\,(\Delta_{R_6}H_T^o)-m_{H_2O[]g}\cdot\Delta H_{vap}$	

$$Q_{[]l}^{o}+Q_{[]g}^{o}+Q_{pr}+Q_{ex}=Q_{[]l}+Q_{[]g}\Rightarrow Q_{ex}=Q_{[]l}+Q_{[]g}-Q_{[]l}^{o}-Q_{[]g}^{o}-Q_{pr}$$

pentru calculul efectelor termice ale reacțiilor (1)—(6) prezentate în tabelul (4).

Concretizînd termenii ecuației generale de bilanț termic (8), se obțin ecuațiile algebrice de bilanț termic prezentate în tabelul 5.

2. Analiza termică a procesului de amonizare la cald a acidului ortofosforic

Pentru stabilirea condițiilor în care procesul poate fi realizat autoterm sau cu un aport minim de căldură, se efectuează o analiză pe baza modelelor matematice de bilanț termic. În acest scop, ecuațiile algebrice de bilanț termic (tabelul 5), împreună cu ecuațiile de calcul al capacităților calorice (tabelul 3) și efectele termice ale proceselor (1)—(7) (tabelul 4) sînt rezolvate la calculator, pentru următorul domeniu de variație a parametrilor:

— compoziția acidului ortofosforic: $\overline{x}_{P_2O_5}^{0}=0{,}25\ldots0{,}64$; $\overline{x}_{SO_4}^{0}=0{,}0182$; $\overline{x}_{A}^{0}{}_{,,}=0{,}020$;

— compoziția polifosfatului obținut: $\overline{x}_{P_2O_5}^{total}=0{,}58$; $\overline{x}_{P_2O_5}^{orto}=0{,}28$; $\overline{x}_{P_2O_5}^{piro}=0{,}20$; $\overline{x}_{P_2O_5}^{tri}=0{,}06$; $\overline{x}_{P_2O_5}^{tetra}=0{,}04$; $\overline{x}_N=0{,}10$; $\overline{x}_{H_2O}=0{,}0714$; calculele se efectuează pentru $m_{top}=1$ kg;

— temperatura de realizare a procesului $190\div250$°C;

— temperatura de preîncălzire a acidului $t_0^1=20\div120$°C;

— temperatura amoniacului $t_0^2=20$°C.

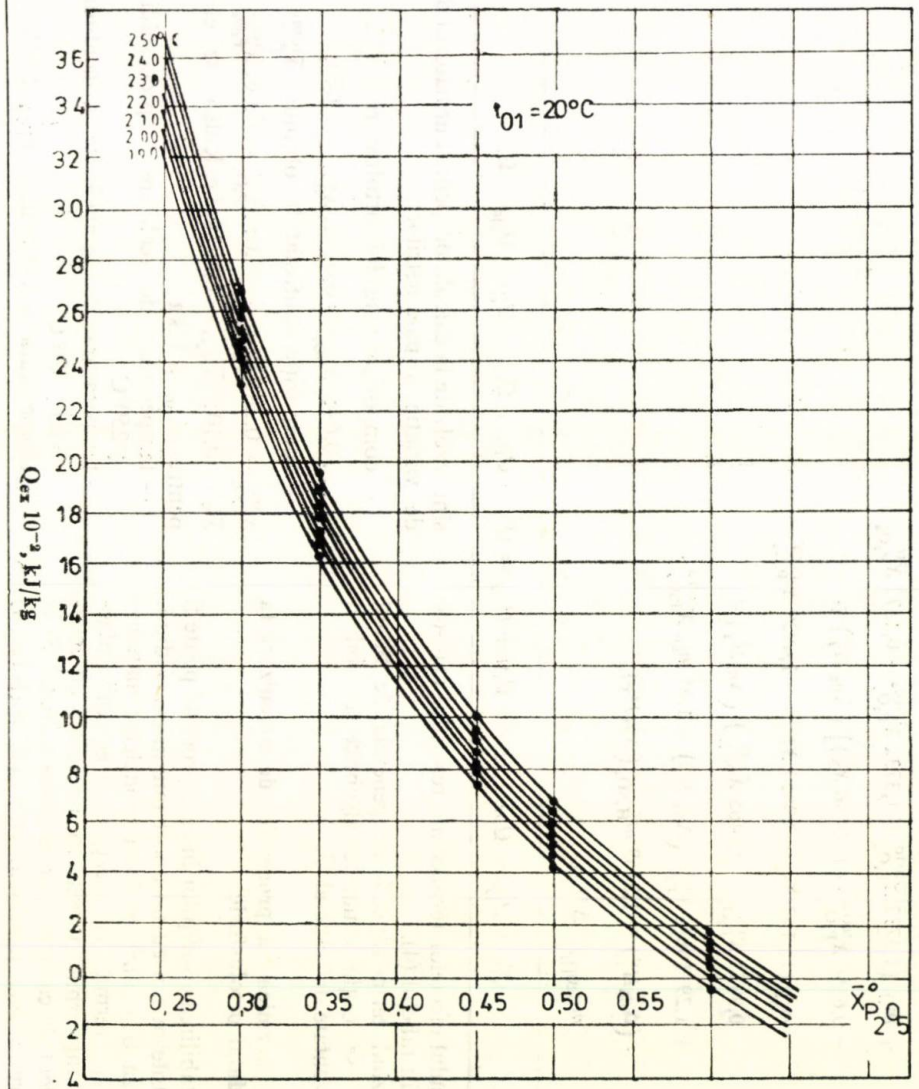


Fig. 2. Variația mărimii Q_{ex} cu temperatura și concentrația inițială a acidului, pentru $t_0^1 = 20°C$.

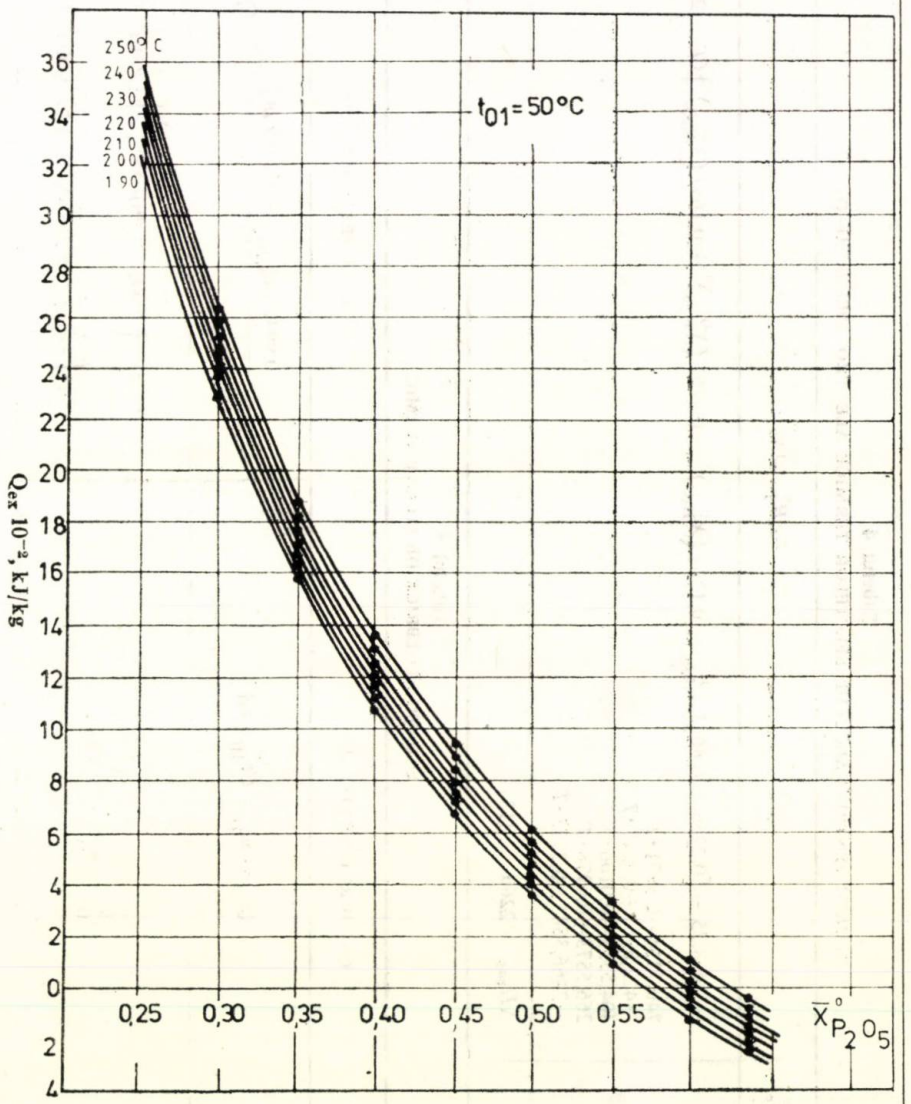


Fig. 3. Variația mărimii Q_{ex} cu temperatura și concentrația inițială a acidului, pentru $t_0^1 = 50°C$.

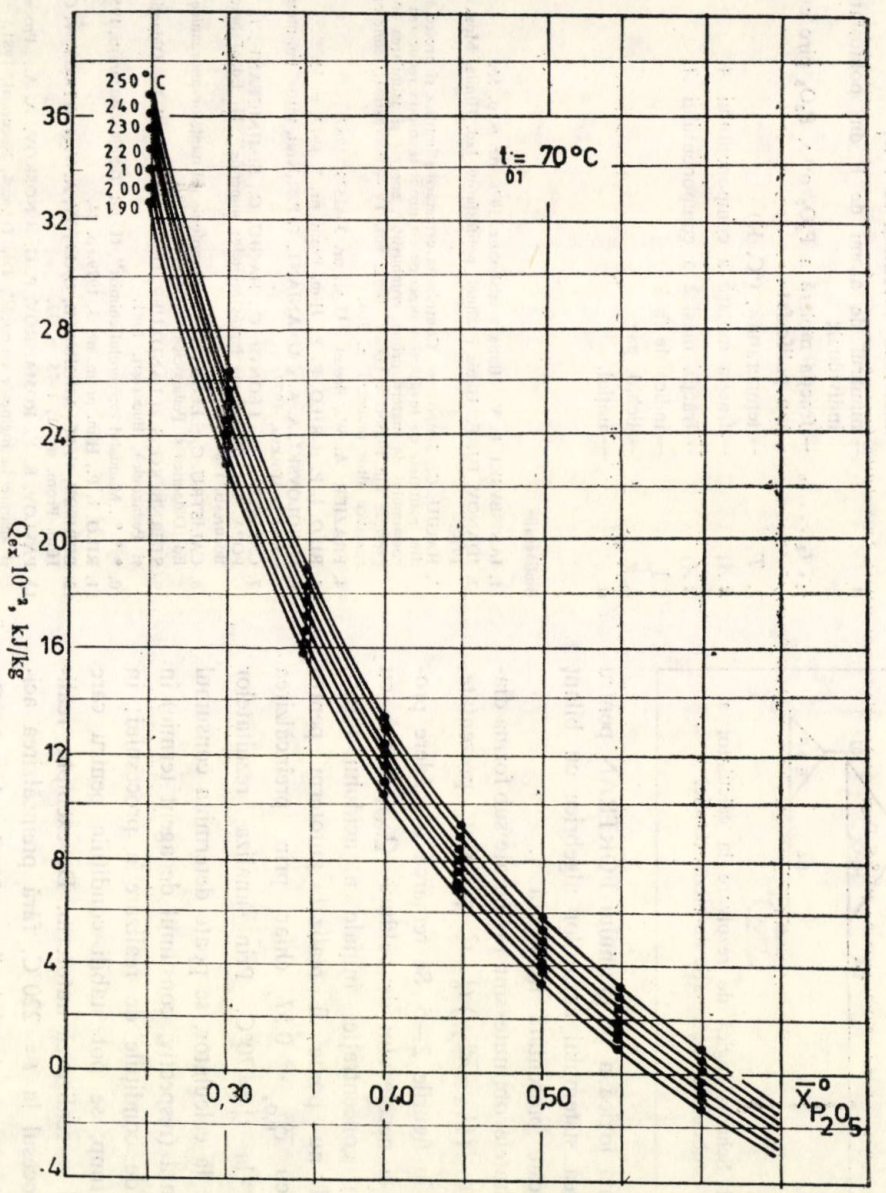


Fig. 4. Variaţia mărimii Q_{ex} cu temperatura şi concentraţia iniţială a acidului, pentru $t_0^1 = 70°C$.

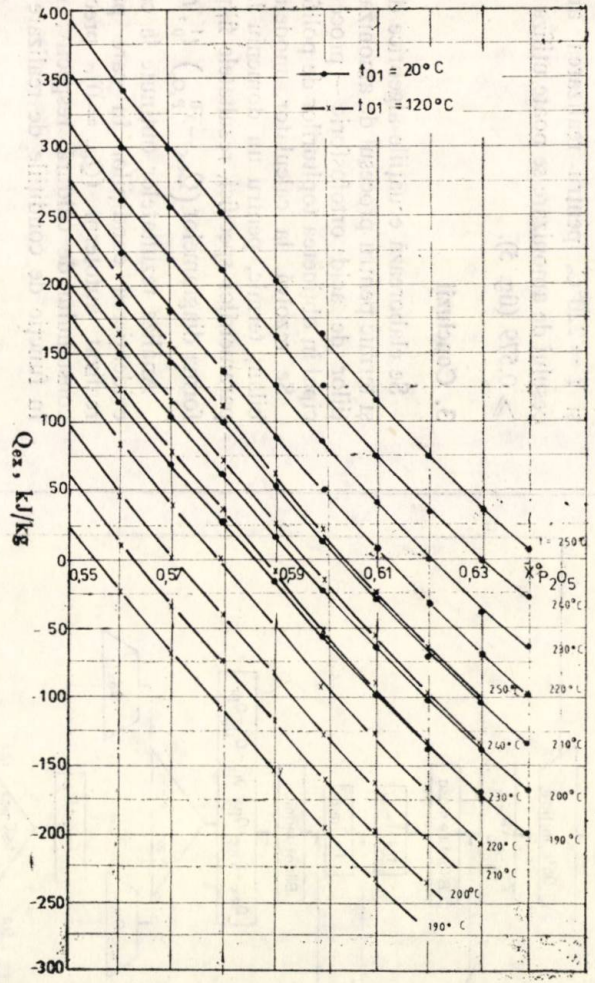


Fig. 5. Variaţia mărimii Q_{ex} cu concentraţia iniţială a acidului şi temperatura de reacţie:
—·— $t_0^1 = 20°C$; —x— $t_0^1 = 120°C$.

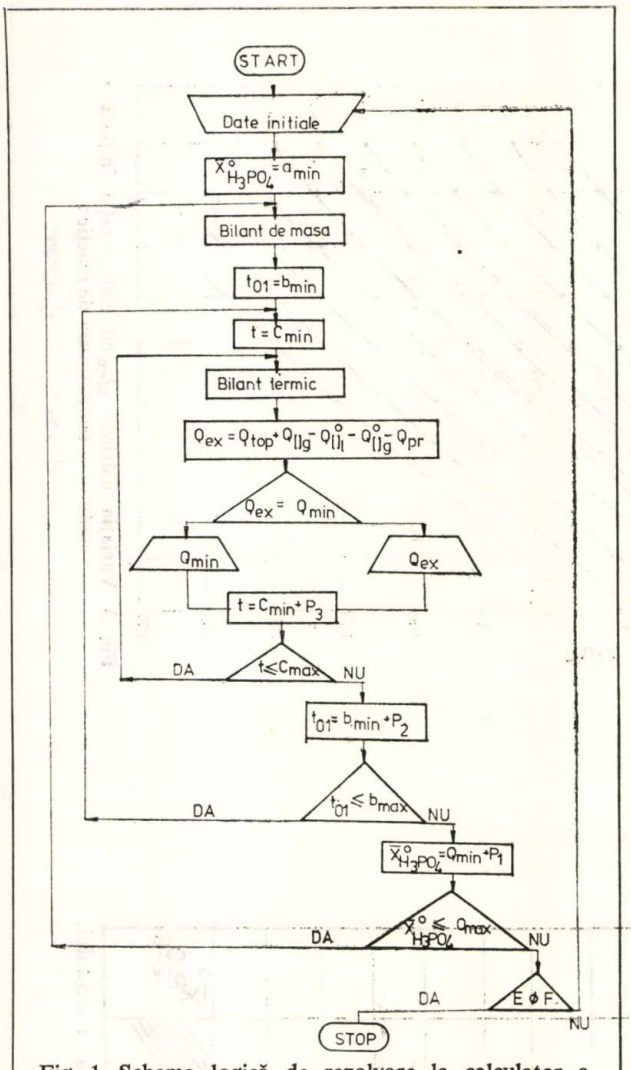


Fig. 1. Schema logică de rezolvare la calculator a modelului matematic de bilanţ termic.

Schema logică a programului FORTRAN pentru rezolvarea ststemului ecuaţiilor algebrice cu bilanţ termic este prezentată în figura 1.

Rezultatele obţinute sînt prelucrate sub forma diagramelor $(Q_{ex} - \bar{x}^{0}_{P_2O_5})\, t^{1}_{0}, t^{2}_{0}$ şi sînt prezentate, parţial, în figurile 2—5. Se remarcă o scădere pronunţată a necesarului de căldură (Q_{ex}), odată cu creşterea concentraţiei iniţiale a acidului, totuşi, procesul nu poate fi realizat autoterm pentru acidul cu $\bar{x}^{0}_{P_2O_5} < 0{,}57$ chiar prin preîncălzirea acestuia la $t^{1}_{0} = 70°C$. Prin analiza rezultatelor obţinute la calculator, se poate determina consumul de căldură (respectiv, consumul de agent termic) în funcţie de condiţiile de realizare a procesului; în acelaşi timp, se pot stabili condiţiile pentru care procesul se realizează autoterm. De exemplu, realizînd procesul la $t = 220°C$, fără preîncălzirea acidului şi a amoniacului ($t^{1}_{0} = 20°C$, $t^{2}_{0} = 20°C$), acesta se desfăşoară autoterm numai dacă se utilizează acid fosforic cu $\bar{x}^{0}_{P_2O_5} \geqslant 0{,}612$; la preîncălzirea acidului la $t^{1}_{0} = 120°C$, menţinînd $t^{2}_{0} = 20°C$ şi $t = 220°C$, pentru realizarea autotermă a procesului de amonizare se poate utiliza acid cu $\bar{x}^{0}_{P_2O_5} \geqslant \geqslant 0{,}579$ (fig. 5).

3. Concluzii

Se elaborează ecuaţiile algebrice de bilanţ de masă şi termic pentru procesul de amonizare la cald a soluţiilor de acid ortofosforic — procesul chimic principal în obţinerea topiturilor de polifosfaţi de amoniu.

Se rezolvă, la calculator, modelul matematic de bilanţ termic, pentru un domeniu larg de variaţie a parametrilor specifici, rezultatele fiind prelucrate sub forma diagramelor $(Q_{ex} - \bar{x}^{0}_{P_2O_5})\, t^{1}_{0}, t^{2}_{0}, t$.

Analiza rezultatelor obţinute la calculator permite evidenţierea condiţiilor în care procesul poate fi realizat autoterm ($Q_{ex} = 0$), precum şi calculul consumului de căldură respectiv, de agent termic, în funcţie de condiţiile de realizare a procesului.

Notaţii

$$l_N = \sum_{n=1;\, m=1}^{n,\, n+2} \frac{2}{n} \cdot tn \cdot m$$

m_{Ai} — masa componentului A_i

m — numărul de atomi de H din polifosfatul individual substituiţi cu NH_4^+

n — numărul de atomi de P din polifosfatul individual;

$t_1, t_2, \ldots t_n$ — fracţia molară a P_2O_5 orto, P_2O_5 piro etc. din polifosfat

t, T — temperatura, (°C, K)

$x\, A_i$ — fracţia molară a componentului A_i

$\bar{x}\, A_i$ — fracţia masică a componentului A_i

[ ] — indice de fază

l, g — lichid, gaz

o — iniţial.

Bibliografie

1. IANIŞEVSKI, P. V., Himia v selskohoz, 1976, nr. 6, p. 55.
2. JDANOV, IU. F., Himia i tehnol. polifosfatov, Izd. Himia, Moskva, 1979.
3. HAGIU, C., Simpozion „Contribuţia cercetării ştiinţifice şi proiectării din institutele de învăţămînt superior cu profil tehnic la reducerea consumului de materii prime, combustibil, energie şi asimilarea unor produse din import". Galaţi, 1982, vol. IV — Energetică, tehnologii specifice altor industrii, p. 304.
4. FRAZIER, A. W., Brevet S.U.A., nr. 3342579, 1967.
5. RILO, I. P. şi RILO, R. P., Him. Prom. nr. 7, 1977, p. 35.
6. SOKOLOVSKI, A. A. şi UNANIANT, T. P., „Krat. sprov° po. miner. udobr". Moskva, 1977.
7. CALISTRU, C., LEONTE, C., HAGIU, C., SIMINICEANU, I., şi POPA, O., „Tehnologia îngrăşămintelor minerale", II. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
8. CALISTRU, C, şi LEONTE, C., „Tehnologia substanţelor anorganice", Ed. Didactică şi Pedagocică, Bucureşti, 1972.
9. STERNBERG, S. şi LANDAUER, O. „Chimie fizică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
10. * * * „Manualul inginerului chimist", II. Ed. Tehnică. Bucureşti, 1952.
11. RILO, I. P., Him. prom. nr. 3, 1979, p. 24.
12. BORISOV, V. M., AJIKINA, B, GALIŢOV, A. V. şi VITKOV, V. C., Him. Prom. nr. 1, 1975, p. 32.
13. PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G. şi NOSKOV, A. A., „Procese şi aparate în ingineria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.

Intrat în redacţie: 1.VIII.1985

IOAN VODNÁR

Metodă și instalație de laborator pentru obținerea și absorbția trioxidului de sulf

C.Z.: 661.255:66 071

În lucrare se descrie o instalație de laborator, pentru obținerea trioxidului de sulf prin oxidarea dioxidului de sulf cu oxigen, în prezența pentoxidului de vanadiu, utilizat drept catalizator. Absorbția trioxidului de sulf s-a studiat utilizînd drept absorbanți: N-metilpirolidona, etilenglicolul, amestecurile acestora, precum și soluții apoase ale lor. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu un amestec format din 50% vol. N-metilpirolidonă și 50% vol. etilenglicol, care absoarbe 340 g SO_3/l.

This paper describes a laboratory equipment for the manufacturing of sulphur trioxide by the oxidation of sulphur dioxide with oxygen, in the presence of vanadium pentoxide, used as catalyst. The absorption of the sulphur trioxide was studied using the following absorbents: N-methyl-pyrolidone, ethyleneglycole, the mixtures of these two, and their aqueous solutions. The best results have been obtained using a mixture made of 50% vol. N-methyl-pyrolidone and 50% vol. ethyleneglycole which absorbs 340 g SO_3/l.

В работе описывается лабораторная установка для получения трехокиси серы окислением двуокиси серы кислородом, в присутствии пентоксида ванадия в качестве катализатора. Абсорбция трехокиси серы была изучена применяя в качестве абсорбантов: N-метилпиролидон, этиленгликоль, их смеси, а также их водные растворы. Наилучшие результаты были получены со смесью, состоящей из 50%об. N-метилпиролидона и 50% об. этиленгликоля, которая поглощает 340 г SO_3/л.

Reținerea și valorificarea dioxidului și trioxidului de sulf constituie o sarcină a cărei importanță crește tot mai mult. Prin soluționarea ei se realizează nu numai valori tehnologice care la nivelul întregii economii se pot cifra la sute de milioane pe an, dar, în același timp, se realizează și o însemnată depoluare a biosferei, al cărei efect economic și social nu este cu nimic mai prejos. Printre gazele cu conținut de SO_2 și SO_3 care reclamă o purificare avansată în scopul valorificării componenților menționați sau în scopul depoluării biosferei, se numără următoarele: gazele emanate de instalațiile de fabricare a acidului sulfuric, de termocentralele care folosesc drept combustibil cărbuni, șisturi bituminoase, și diferite produse petroliere, gazele emanate de diferite instalații din cadrul metalurgiei extractive care prelucrează minereuri metalifere sulfuroase, gazele sulfuroase emanate de instalațiile Claus din cadrul unităților cocsochimice, rafinăriilor petrochimice, fabricilor de fire și fibre viscoză etc. Cu privire la recuperarea și valorificarea dioxidului de sulf prezent în diferite gaze, autorul a publicat mai multe lucrări [1—3].

Conf. dr. ing. IOAN VODNÁR, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Științe Economice.

În această lucrare se prezintă o metodă și o instalație pentru obținerea și absorbția trioxidului de sulf, precum și rezultatele experimentale obținute la absorbția SO_3 în diferiți solvenți, care pot fi luate în considerare.

Partea experimentală

Descrierea și funcționarea instalației

Schema instalației de laborator folosită este redată în figura 1. Ea este formată din aparatul *1* (de tip Vodnár) [4], umplut cu acid sulfuric concentrat, absorberul *2*, umplut cu vată de sticlă, reometrul *3*, care servesc purificării și măsurării debitului de dioxid de sulf, amestecătorul de gaze *4*, care servește la omogenizarea amestecului de gaze, aparatul *5*, umplut cu acid sulfuric concentrat, absorberul *6*, umplut cu vată de sticlă, reometrul *7*, care servesc purificării și măsurării debitului de oxigen utilizat la oxidarea SO_2 la SO_3; amestecul de gaze din aparatul *4* trece în reactorul de sticlă *8*, în care se află granule de catalizator pe bază de pentoxid de vanadiu, în prezența căruia SO_2 se transformă în SO_3; instalația mai posedă termocuplul *9* și milivoltmetrul *10*, cu care se măsoară temperatura în stratul de catalizator încălzit de cuptorul electric *13*.

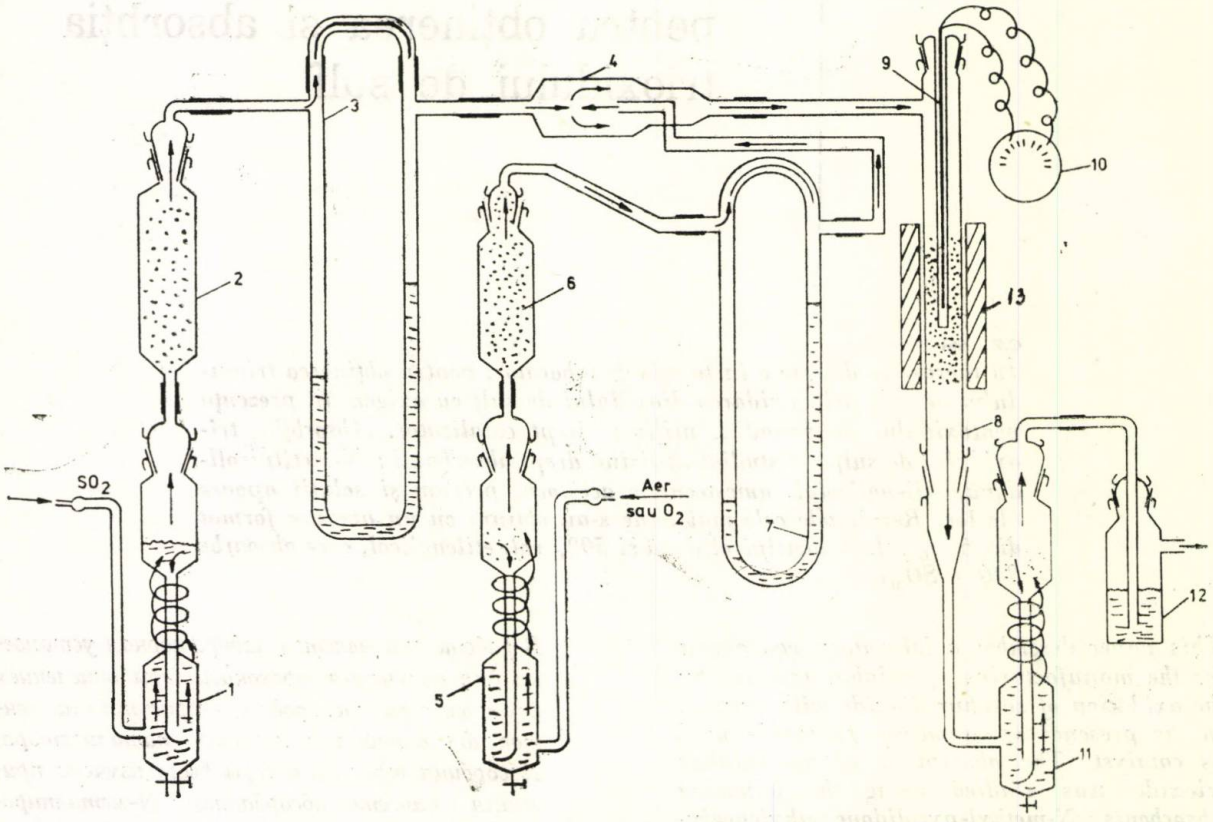


Fig. 1. Schema instalației de obținere și de absorbție a trioxidului de sulf:
1, 5, 11 — absorbere de tip Vodnár; *2, 6* — adsorbere cu vată de sticlă; *3, 7* — reometre; *4* — vas de amestecare; *8* — reactor de oxidare; *9* — termocuplu; *10* — milivoltmetru; *12* — absorber; *13* — cuptor electric.

Gazul cu conținut de SO_3 trece prin absorberul *11*, cu peliculă turbulentă de lichid, în care, pe timpul reglării sistemului pentru a se obține conversii de SO_2 în SO_3 cît mai mari, se găsește acid sulfuric concentrat, în scopul reținerii SO_3 format, iar în timpul experiențelor propriu-zise de absorbție, în același aparat se află absorbantul, cu care se studiază absorbția SO_3. În vasul de spălare *12*, pe timpul reglării sistemului, se găsește o soluție de iod N/10, în scopul dozării SO_2, care nu se transformă în SO_3.

Metoda de lucru

Absorbția SO_3 s-a studiat la temperatura de 20°C, care a fost menținută cu ajutorul unui ultratermostat. În scopul menținerii debitului de gaz la valori constante, absorbanții studiați s-au utilizat sub formă de probe de 20 ml. În calitate de absorbanți s-au utilizat: amestec de alcooli grași cu $C_{14}-C_{16}$, N-metilpirolidona (NMP) și amestecurile ei cu apă și etilenglicol (EG). Cantitatea de SO_3 absorbită s-a determinat prin cîntărire.

Compoziția procentuală a absorbanților utilizați și modul de notare a lor a fost următorul:

1) amestec de alcooli grași cu $C_{14}-C_{16}$;
2) 50% vol. NMP + 50% vol. EG;
3) 75% vol. NMP + 25% vol. EG;
4) 100% vol. EG;
5) 50% vol. NMP + 50% vol. EG saturat cu SO_3;
   a) 50% vol. NMP + 50% vol. apă
   b) 95% vol. NMP + 5% vol. apă
   c) 87,5% vol. NMP + 12,5% vol. apă
   d) 62,5% vol. NMP + 37,5% vol. apă
   e) 75% vol. NMP + 25% vol. apă
   f) 50% vol. NMP + 50% vol. EG

Prezentarea și interpretarea rezultatelor

În prima parte a studiului experimental s-a urmărit dependența dintre cantitatea de SO_3 absorbită (g) și conținutul de EG al absorbanților utilizați, care au fost amestecuri de NMP și EG. Rezultatele obținute sînt ilustrate de graficul din figura 2.

Se poate vedea că cea mai mare cantitate de SO_3 se absoarbe de EG pur (16,1 g SO_3), iar cea mai mică (6,85 g SO_3) se absoarbe de amestecul 2. Este demnă de remarcat creșterea bruscă a capacității de absorbție cînd conținutul de EG al absorbantului depășește 50%.

În graficul din figura 3 este ilustrată variația cantității de SO_3 absorbite (g) de un litru de absorbant, în funcție de conținutul de NMP (%) al amestecurilor de NMP + EG.

Aceste rezultate arată că EG pur se înscrie printre cei mai buni absorbanți ai SO_3 cunoscuți din literatură. Este interesant de semnalat faptul că atît la concentrații mai mici cît și la concentrații

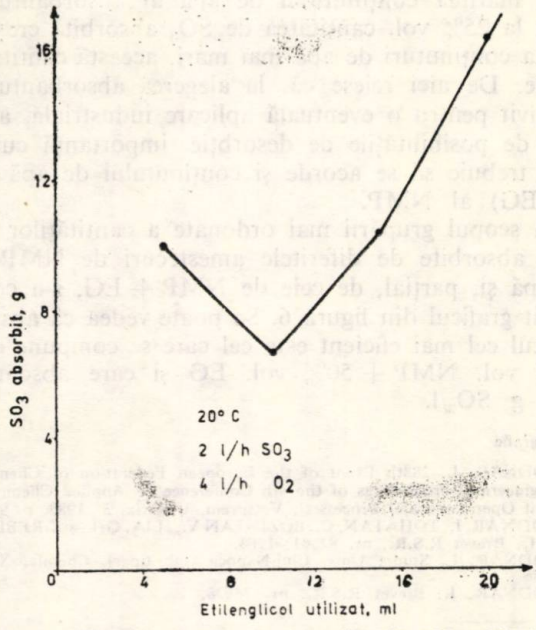


Fig. 2. Variaţia cantităţii de SO_3 absorbite (g) în funcţie de conţinutul de etilenglicol al absorbantului.

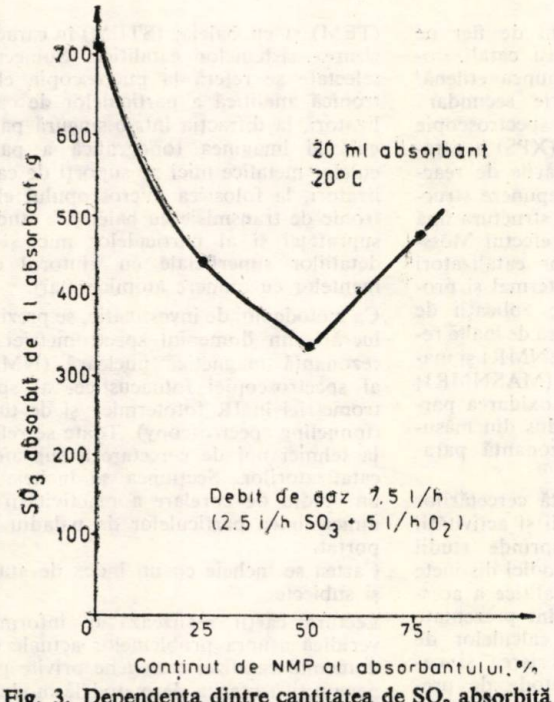


Fig. 3. Dependenţa dintre cantitatea de SO_3 absorbită de 1 l de absorbant şi conţinutul de NMP al probei de absorbant.

mai mari de 50% NMP ale amestecurilor de NMP + + EG, cantitatea de SO_3 absorbită creşte. De asemenea, trebuie menţionat faptul că la toate experienţele de absorbţie, gazul cu conţinut de SO_3 s-a barbotat prin proba de absorbant, ceea ce, după un anumit grad de saturaţie a absorbantului, nu a mai fost posibil sub aspect hidrodinamic, datorită creşterii prea mari a viscozităţii probei de absorbant.

Într-o următoare serie de experienţe s-a urmărit absorbţia SO_3 în amestecuri de NMP + apă, probele de absorbant utilizate fiind de cîte 20 ml. Sub aspect practic, este important să se cunoască în ce măsură se combină SO_3 cu NMP. De aceea, considerînd că un mol de NMP poate lega un mol de SO_3, s-a determinat în cazul fiecărei probe gradul de saturaţie, care s-a corelat cu conţinutul de NMP al absorbantului apos utilizat. Rezultatele experimentale sînt ilustrate de graficul din figura 4.

Se constată că, dacă conţinutul în NMP al absorbantului creşte de la 50 la 95% vol., gradul de saturaţie scade de la 64 la 35%.

O altă mărime de utilitate practică este cantitatea de SO_3 (g) absorbită de 1 l absorbant (amestecuri de NMP şi apă). Rezultatele obţinute în acest sens au permis construirea graficului din figura 5, în care drept variabilă independentă apare conţinutul de

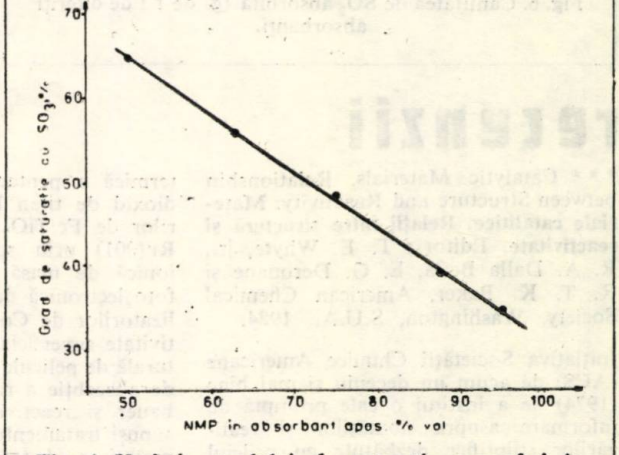


Fig. 4. Variaţia gradului de saturaţie a probei în funcţie de conţinutul de NMP al absorbantului apos.

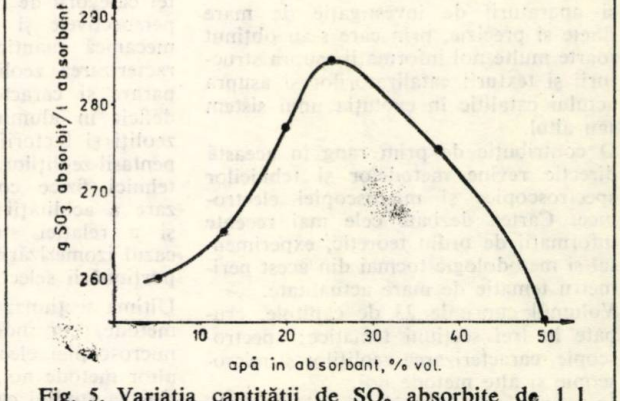


Fig. 5. Variaţia cantităţii de SO_3 absorbite de 1 l absorbant (g) în funcţie de conţinutul de apă al absorbantului (% vol.).

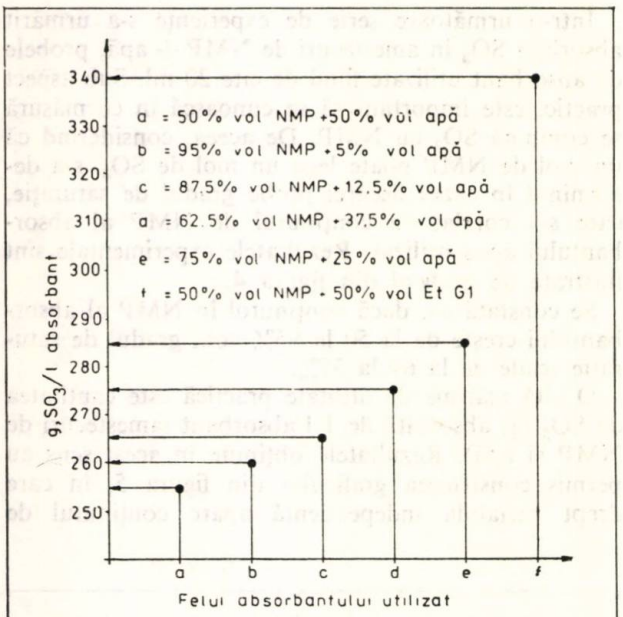


Fig. 6. Cantitatea de SO_3 absorbită (g) de 1 l de diferiţi absorbanţi.

apă (% vol.) al absorbantului. Din grafic reiese că prin mărirea conţinutului de apă al absorbantului pînă la 25% vol. cantitatea de SO_3 absorbită creşte, iar la conţinuturi de apă mai mari, această cantitate scade. De aici reiese că, la alegerea absorbantului potrivit pentru o eventuală aplicare industrială, alături de posibilităţile de desorbţie, importanţă cuvenită trebuie să se acorde şi conţinutului de apă (şi de EG) al NMP.

În scopul grupării mai ordonate a cantităţilor de SO_3 absorbite de diferitele amestecuri de NMP + + apă şi, parţial, de cele de NMP + EG, s-a construit graficul din figura 6. Se poate vedea că absorbantul cel mai eficient este cel care se compune din 50% vol. NMP + 50% vol. EG şi care absoarbe 340 g SO_3/l.

Bibliografie

1. VODNÁR, I., 288th Event of the European Federation of Chemical Engineering (Proceedings of the 4th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes), Veszprem, Ungaria, 3 1983, p. 9.
2. VODNÁR, I., TOHĂTAN, C., BOZÎNTAN V., ILIA, GH., şi GREBLEŞ, GH., Brevet R.S.R., nr. 82661, 1983.
3. VODNÁR, I., Studia Univ. Cluj-Napoca (sub tipar), Chemia, XXX, 1986
4. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 75628, 1981 .

Intrat în redacţie: 26.II.1985

recenzii

* * * Catalytic Materials. Relationship between Structure and Reactivity. **Materiale catalitice. Relaţii între structură şi reactivitate.** Editori: T. E. Whyte, jr., R. A. Dalla Betta, E. G. Derouane şi R. T. K. Baker, American Chemical Society, Washington, S.U.A., 1984.

Iniţiativa Societăţii Chimice Americane (ACS) de acum un deceniu şi mai bine (1974) de a institui o cale promptă de informare asupra noutăţilor şi realizărilor ştiinţifice dezbătute cu prilejul simpozioanelor pe direcţii de specialitate şi-a găsit rezolvare prin ACS Symposium Series. Al 248-lea volum al seriei cuprinde o selecţie tematică bine conturată din lucrările prezentate în cadrul simpozionului ACS asupra catalizatorilor din 13—16 iunie 1983, ţinut sub auspiciile Secţiunii de inginerie chimică şi chimie industrială, la San Francisco, California, S.U.A.

Progresele spectaculoase în domeniul catalizei din ultimii ani se datoresc, în mare parte, dezvoltării metodelor şi aparaturii de investigaţie de mare fineţe şi precizie, prin care s-au obţinut foarte multe noi informaţii asupra structurii şi texturii catalizatorilor şi asupra actului catalitic în evoluţia unui sistem sau altul.

O contribuţie de prim rang în această direcţie revine metodelor şi tehnicilor spectroscopice şi microscopiei electronice. Cartea dezbate cele mai recente informaţii de ordin teoretic, experimental şi metodologic tocmai din acest perimetru tematic de mare actualitate.

Volumul cuprinde 23 de capitole, grupate în trei secţiuni tematice: spectroscopie, caracterizarea zeoliţilor şi microscopie şi alte metode noi.

În prima secţiune sînt cuprinse studii care pun în discuţie noi informaţii asupra catalizei eterogene, obţinute prin tehnici spectroscopice: descompunerea termică a pentacarbonilului de fier pe dioxid de titan la formarea catalizatorilor de Fe/TiO_2; interacţiunea etilenă/Ru(001) prin spectrometrie secundară ionică de masă (SIMS); spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) a catalizatorilor de Co; modificările de reactivitate superficială prin depunere structurală de pelicule metalice; structura fină de absorbţie a razelor X, efectul Mössbauer şi reactivitatea unor catalizatori supuşi tratamentului hidrotermal şi promotaţi cu heteropoliacizi; aplicaţii de rezonanţă magnetică nucleară de înaltă rezoluţie pentru izotopul ^{13}C (NMR) şi magic angle-spinning NMR (MASNMR); rolul ionilor de oxigen în oxidarea parţială a hidrocarburilor, dedus din măsurători de activitate şi rezonanţă paramagnetică-electronică, etc.

Secţiunea a doua, rezervată cercetărilor de caracterizare a structurii şi activităţii catalitice a zeoliţilor, cuprinde studii cu puncte de vedere şi metodici distincte în explicarea activităţii catalitice a acestei categorii de corpuri. Sînt prezentate perspectivele şi impactul calculelor de mecanică cuantică în descrierea şi caracterizarea zeoliţilor; metode de preparare şi caracterizare a zeoliţilor cu deficit în aluminiu; distribuţia Al în zeoliţi şi factorii care afectează sinteza pentasil-zeoliţilor. Două studii prezintă tehnici fizice combinate de caracterizare a acidităţii şi bazicităţii zeoliţilor şi a relaţiei structură-selectivitate, în cazul izomerizării xilenului şi al disproporţionării selective a toluenului.

Ultima secţiune, microscopie şi alte noi metode, cuprinde studii din domeniul microscopiei electronice cantitative şi a altor metode noi, neconvenţionale, aplicate la studiul catalizatorilor şi al sistemelor catalitice eterogene. Acestea se referă la performanţele microscopiei electronice de transmisie convenţionale (TEM) şi cu baleiaj (STEM) în caracterizarea sistemelor catalitice. Subiectele selectate se referă la microscopia electronică analitică a particulelor de catalizatori, la difracţia într-o singură particulă şi imaginea topografică a particulelor metalice mici pe suporţi de catalizatori, la folosirea microscopului electronic de transmisie cu baleiaj la studiul suprafeţei şi al particulelor mici şi al detaliilor superficiale cu ajutorul elementelor cu numere atomice mari.

Ca metode noi de investigaţie, se prezintă lucrări din domeniul spectrometriei de rezonanţă magnetică nucleară (NMR), al spectroscopiei fotoacustice, al spectrometriei în IR fototermice şi de tunel (tunneling spectroscopy). Toate se referă la tehnici noi de cercetare a suprafeţei catalizatorilor. Secţiunea se încheie cu un studiu de corelare a reactivităţii cu dimensiunea particulelor de paladiu suportat.

Cartea se încheie cu un index de autori şi subiecte.

Lectura cărţii realizează o informare veridică asupra problemelor actuale din domeniul catalizei eterogene privite prin perspectiva oferită de metodele moderne de înaltă fineţe de investigare.

Cartea este utilă cercetătorilor din domeniul catalizei eterogene ca îndrumar în testarea şi caracterizarea catalizatorilor industriali, pentru studii de laborator în vederea creşterii performanţelor sau creării de noi catalizatori şi caracterizarea diverselor sisteme catalitice. Prezintă interes, de asemenea, pentru constructorii de aparatură de cercetare ca şi în cercetarea fundamentală. Prin sursa de bibliografie bogată este totodată un sprijin preţios pentru informarea în domeniul catalizei pentru cadre didactice de specialitate şi studenţi, fizicieni, chimişti, ingineri chimişti.

L. LITERAT

NICOLAE CALU
ION SANDU

Obținerea hidrogenului din apă prin cicluri termochimice utilizînd oxizi nestoichiometrici ai manganului

C.Z.: 661.96:536.7

Se prezintă noi aspecte privind obținerea hidrogenului din apă, utilizînd cicluri termochimice de tip Mark-2, pe bază de oxizi nestoichiometrici ai manganului în stări de oxidare mai mici decît IV.

The paper presents new aspects regarding the manufacturing of hydrogen out of water using thermochemical cycles of the Mark-2 type, based on nonstoichiometric manganese oxides in oxidation states smaller than IV.

В работе представлены новые аспекты получения водорода из воды, используя термохимические циклы типа Марк-2 на основе нестехиометрических окисей марганца в степенях окисления меньше IV.

Producerea hidrogenului prin metode clasice — electroliză, disociere termică, fotoliză etc. — este încă neeconomică, dar nu și insurmontabilă. Astfel, unele colective de cercetare din diverse țări: „Montedison" — Italia, Institutul pentru Agricultură și Minerit din College Station — Texas, S.U.A., unele institute de cercetări și universități din Uniunea Sovietică etc. [1—7] au reușit să obțină hidrogen, la nivel de laborator, la un preț comparabil cu cel al petrolului.

Totuși, hidrogenul energetic va trebui obținut numai din apă. Deci, producerea lui industrială trebuie să excludă actualele metode de cracare catalitică a hidrocarburilor, în competiție intrînd electroliza, fotoliza, fotoelectroliza, termoliza, fototermoliza, termoelectroliza și bioconversia. Dintre acestea, termoliza apei, prin procedee directe sau utilizînd cicluri termochimice, reprezintă filiera celor mai întemeiate speranțe.

În lucrare se prezintă noi aspecte privind obținerea hidrogenului din apă, utilizînd cicluri termochimice din familia MARK-2, pe bază de oxizi nestoichiometrici ai manganului în stări de oxidare mai mici decît IV.

1. Descompunerea apei prin cicluri termochimice

Este bine știut că la cracarea termică directă a apei sînt necesare temperaturi cuprinse între 2 500 și 2 700°C, iar separarea produșilor, hidrogenul și oxigenul, se efectuează destul de dificil, printr-un sistem de răcire bruscă a celor două gaze, cu jeturi de gaze secundare, turbulente și reci.

Pentru a se evita aceste dificultăți de ordin tehnologic, s-a recurs la descompunerea apei, H_2O, în mai multe etape, în cadrul cărora diverși compuși chimici intermediari reduc hidrogenul, H(I+), respectiv oxidează oxigenul, O(II—), din apă, la temperaturi mult mai joase (de ordinul sutelor de grade), punîndu-le în libertate, în etape diferite ale ciclului.

O condiție esențială este ca întregul lanț de procese să aibă caracter ciclic, astfel încît, cel puțin teoretic, cantitatea inițială de reactivi implicați să rămînă constantă.

O asemenea strategie tehnologică este, desigur, foarte atrăgătoare. Aceasta, deoarece procesele termochimice sînt mult mai ieftine decît cele electrochimice sau fotoelectrochimice, iar „rata de asimilare" a tehnologiilor termochimice este mult mai înaltă decît pentru cele electrochimice.

Cele mai studiate cicluri termochimice de descompunere a apei în elemente sînt ciclurile din familia MARK-1, care au la bază procese asemănătoare cu ciclul elaborat de Giafranco de Beni, în anul 1969 [8, 9].

Ca orice ciclu termochimic, o instalație MARK-1 este concepută ca o „cutie neagră", în sensul cibernetici, cu două canale de intrare — pentru apă și căldură (de maximum 750°C) și două canale de ieșire — pentru hidrogen și oxigen [2—4].

Astăzi se cunosc numeroase familii de cicluri, obținute prin înlocuiri convenabile ale participanților la reacție — formînd peste 1150 de cicluri [2, 3, 5]. Cu toate acestea, nu se pot trage concluzii definitive asupra acestei filiere, care ar putea să concureze electroliza.

Implementarea tehnologiilor termochimice indirecte este previzibilă pentru anul 2020 [4, 5, 9]. Există încă multe probleme de rezolvat, legate de cuplarea cu sursa caldă, de fiabilitate, de tehnologia materialelor, de eficiența ciclurilor și chiar legate de sursa de căldură, cu praguri termice cuprinse între 200 și 1100°C, în funcție de temperatura proceselor termice utilizate.

Prof. dr. chim. NICOLAE CALU și dr. ing. ION SANDU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

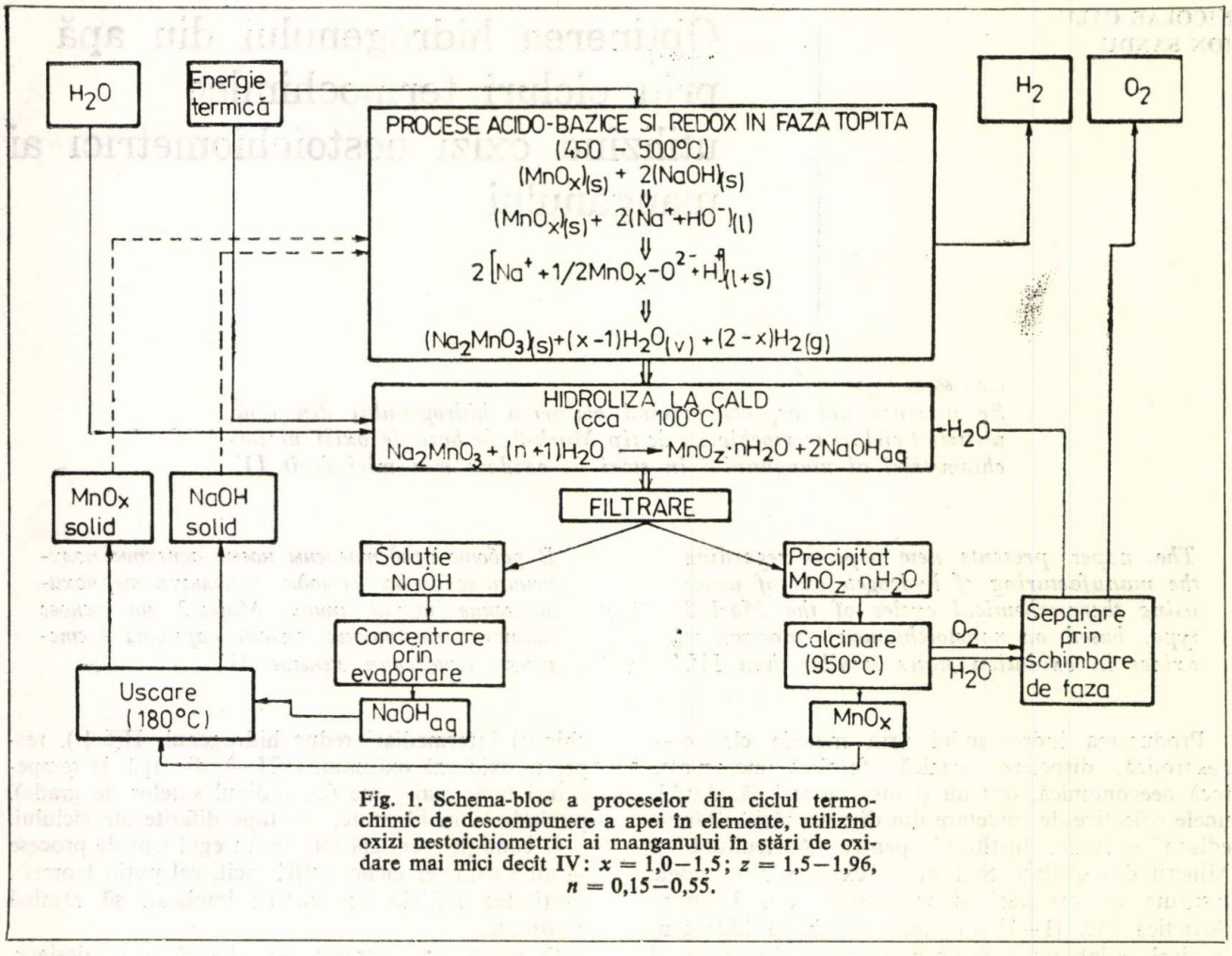


Fig. 1. Schema-bloc a proceselor din ciclul termochimic de descompunere a apei în elemente, utilizînd oxizi nestoichiometrici ai manganului în stări de oxidare mai mici decît IV: $x = 1{,}0-1{,}5$; $z = 1{,}5-1{,}96$, $n = 0{,}15-0{,}55$.

Pînă la transpunerea la fază de pilot semiindustrial a unui asemenea ciclu mai sînt de rezolvat, prin eforturi de cercetare şi dezvoltare, încă multe aspecte de ordin tehnologic, dintre care se amintesc:

— incertitudinile cu privire la cinetica diferitelor faze;

— utilizarea proceselor catalitice în scopul reducerii volumului de reacţie;

— reducerea transportului de materiale solide între faze;

— utilizarea materialelor rezistente la coroziune;

— utilizarea de procese care să permită realizarea de cicluri hibride — termochimice / fotochimice sau termochimice / electrochimice;

— natura şi temperatura calopurtătorului etc.

Cu toate aceste dificultăţi, perspectivele pe care le deschide filiera sistemelor energetice, bazate pe hidrogen ca purtător de energie prin cicluri termochimice, sînt tot mai mari în comparaţie cu filiera prin electroliză, apreciindu-se că procesul de electroliză, cu toate perfecţionările preconizate: efectuarea electrolizei la presiune, temperatură înaltă sau în fază de vapori, nu va atinge decît eficacităţi energetice comparabile. Dintr-un studiu întocmit la NASA rezultă că producerea hidrogenului prin cicluri termochimice cuplate la reactoarele nucleare va fi posibilă pînă în anul 1990, la preţuri, pe unitatea calorică, comparabile cu cele ale gazului natural din Alaska sau a gazului de sinteză.

2. Utilizarea oxizilor nestoichiometrici ai manganului în cicluri din familia MARK-2

Folosind ca referinţă ciclurile din familia MARK-2, s-a luat în consideraţie faptul că în soluţii topite de hidroxizi alcalini, oxizii manganului, în stări de oxidare mai mici decît IV, manifestă un puternic caracter reducător; ionul metalic este oxidat de H(I+) la starea de oxidare IV, în forma: Mn(IV)—O⁻H⁺, degajîndu-se hidrogen, (fig. 1). S-a obţinut astfel următorul ciclu:

$$MnO_x + 2NaOH \xrightarrow[\leftarrow]{450-500\ ^\circ C} Na_2MnO_3 + (x-1)\,H_2O + (2-x)\,H_2$$

$$Na_2MnO_3 + (n+1)\,H_2O \xrightarrow[\leftarrow]{100\ ^\circ C} MnO_z \cdot nH_2O + 2NaOH$$

$$MnO_z \cdot nH_2O \xrightarrow{560-720^\circ C} MnO_x + nH_2O + 1/2O_2$$

unde

$$x = 1-1{,}5,\ n = 0{,}15-0{,}55,\ \text{iar}\ z = 1{,}5-1{,}96.$$

Cu toate că din punct de vedere termodinamic, secvenţional, reacţiile sînt posibile, realizarea acestui ciclu complex întîmpină unele dificultăţi. Mai uşor de realizat s-a dovedit ciclul cu oxizii pentru care x din MnO_x este cuprins între 1,0 şi 1,25, procesele fiind reproductibile şi cu randamente de peste 80%, dar cu dezavantajul că pragul termic per ciclu depăşeşte 1000°C.

Rezultate promiţătoare s-au obţinut în cazul forţării reacţiei din prima secvenţă, cu amestec topit de hidroxid de sodiu sau de potasiu şi carbonaţii sau azotaţii respectivi.

Procedeul prezintă avantaje, prin faptul că utilizează reactivi comuni, cu grad de toxicitate scăzut şi care pot fi manipulaţi şi separaţi, în diferite faze, foarte uşor.

Studiile efectuate de autori au la bază următoarele considerente:

— În topituri alcaline, Mn(II), din oxizi, este mai activ ca reducător decît Mn(III). Din această cauză, se indică utilizarea oxizilor nestoichiometrici cu x din MnO_x cuprins între 1,00 şi 1,34. Aceştia se pot obţine din oxizi superiori de mangan cu $x = 1{,}5-1{,}96$, prin disociere termică la temperaturi cuprinse între 560 şi 950°C, în funcţie de natura oxidului utilizat. O asemenea temperatură se poate realiza prin focalizarea razelor solare sau prin cuplare la reactoarele nucleare de înaltă temperatură, H.T.G.R., unde se poate atinge 1000°C.

— Oxizii de mangan cu $x < 1{,}34$, se pot reduce cu hidrogen începînd de la aproximativ 260°C şi în mod energic la 800—900°C. Prin analiză termogravimetrică a amestecului de reacţie din secvenţa I s-au evidenţiat procese complexe în domeniile de temperatură 220—280°C şi 560—720°C. Din această cauză, prima secvenţă, cea bazată pe reacţiile redox de producere a hidrogenului, se efectuează prin adăugarea oxidului inferior, cu $x = 1{,}0-1{,}34$, în faza topită de alcalii sau amestec de carbonaţi, respectiv azotaţi, cu roxid, la 350—400°C. Adăugarea acestor oxizi se face în porţiuni mici, cu agitare continuă.

— În secvenţa a doua, hidroliza la cald, rezultă dioxid de mangan. Acest produs a fost caracterizat prin analiză chimică, röntgenografică, termogravimetrică şi de activitate, determinări ce au confirmat prezenţa unor soluţii solide nestoichiometrice, inactive chimic şi electrochimic, cu manganul în stări de oxidare cuprins între III şi IV şi cu un conţinut mult mai mic în apă de constituţie, faţă de dioxidul de mangan activ [10—12].

— Deoarece unele secvenţe de reacţii nu sînt bine elucidate, ele putînd conduce, în funcţie de parametrii de stare, la oxizi hidrataţi cu activităţi chimice difetite, ciclul este investigat, în continuare, sub aspect cinetic şi termodinamic.

Calculele de eficienţă, în baza raportului dintre căldura de combustie a hidrogenului obţinut şi căldura primară necesară producerii acestuia, arată că, utilizînd o sursă de numai 760°C (în cazul ciclului de faţă) şi materialele de intrare şi de ieşire luate în condiţii normale de temperatură şi presiune, iar căldura medie de combustie a hidrogenului fiind de 2 900 $kcal \cdot m^{-3}$, N, se obţine un randament termodinamic de circa 78%.

În concluzie, studiile efectuate asupra ciclului termochimic pe bază de oxizi nestoichiometrici ai manganului au permis definirea secvenţelor de reacţie, care dau reproductibilitate şi randament ridicat în obţinerea hidrogenului.

Bibliografie

1. WILLIAMSON, K. D. şi EDESKUTY, F. J., „Recent developments in hydrogen technology", CRC Press, Inc., New York, London, 1983.
2. CALU, N., SANDU, I., CALU, M. şi BERDAN, I., „Surse neconvenţionale de energie", Bul. Inst. Politehnic, Iaşi, III 1982, p. 339.
3. CALU, N., NEAGU, E. şi SANDU, I., „Ştiinţa, tehnica şi civilizaţia umană în perspectiva viitorului", I Bul. Inst. Politehnic, Iaşi, 1983, p. 71.
4. GOIDEA, D., „Energia în următoarele trei decenii", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1979, p. 210.
5. URSU, I. şi GROZA, O., „Investigaţii în domeniul energiei", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1982, p. 11.
6. MERCEA, V. şi GROŞANU, L., idem, p. 117.
7. GOIDEA, D., „Prezentul şi viitorul energiei solare", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1982, p. 226.
8. DE BENI, G. şi MARCHETTI, C., Euro Spectra, IX, nr. 2, 1970.
9. MARCHETTI, C., Chemical Economy and Engineering Review, 5, 1973, p. 7.
10. SANDU, I., Teză de doctorat, Inst. Politehnic, Iaşi, 1984.
11. CALU, N., şi colaboratorii, Brevete R.S.R. nr. 75270, 1980 şi 87766, 1985
12. CALU, N., SANDU, I. şi BERDAN, I., Rev. Roumain de Chimie, p. 7. 31, nr. 2, 1986, p. 207.

Intrat în redacţie: 22.XI.1985

brevete

PROCEDEU DE SEPARARE A ELEMENTELOR UTILE DIN DEŞEURI DE SALMIAC

Brevet R.S.R. nr. 86178

Procedeul conform invenţiei, în scopul optimizării fluxului tehnologic, efectuează granularea deşeurilor de salmiac în condiţii uzuale. Urmează măcinarea umedă pentru solubilizarea clorurilor conţinute. După decantarea şi filtrarea tulburelii şi separarea din filtrat a zincului prin precipitare cu var, se face acidularea soluţiei reziduale rămase cu conţinut de 100—200 g/l clorură de calciu şi amoniu şi maximum 1 g/l Zn, cu HCl pînă la $pH = 1, 5-2$. Cu această soluţie se leşiază minereurile oxidice sărace cu conţinut de 3—5% Pb, timp de 1—2 h, la 60°C pentru precipitarea $PbCl_2$. Apoi se separă prin precipitare selectivă Cu şi respectiv Zn conţinut în minereu şi în soluţia reziduală folosită la leşiere. După eventuala separare a precipitatelor de Pb, Cu şi Zn şi purificare în condiţii uzuale, ionii de clor se recirculă în faza de măcinare umedă iniţială a deşeurilor de salmiac.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se valorifică superior zincul din salmiac;

— se obţine un reactiv ieftin necesar recuperării plumbului din minereuri, sărace oxidice, fără aport însemnat de energie din exterior.

Dosar nr. 110641
Data înregistrării: 14.04.1983
Data publicării: 23.02.1985
Int. Cl.[3]: C22B3/00

Titular: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti. Unitatea de Cercetare şi Producţie pentru Metalurgie Neferoasă Baia Mare

OCTAVIAN FLOAREA
GHEORGHIŢA JINESCU
MIHAELA MIHAI

Metodă şi model de calcul pentru curgerea vîscoasă peste o sferă

C.Z.: 532.135

Se tratează problema curgerii vîscoase a unui lichid peste o sferă solidă, în cazul în care lichidul în curgere este deschis de un model cu limite infinite. În formularea problemei se iau în considerare forţele inerţiale. Soluţionarea se face printr-o metodă numerică, care dă în coordonate sferice componentele vitezei. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu alte date prezentate în literatură.

The paper presents the study of the creeping flow of a liquid over a solid sphere when the flowing liquid is described by a model with infinite limits. The inertial forces have been considered and the problem is solved by a numerical method, which gives the speed components in spherical coordinates. The results thus obtained correspond to the data given in literature.

Обсуждается вопрос вязкого течения жидкости по твердой сфере в случае когда текущая жидкость описывается моделью с бесконечными пределами. При формулировке проблемы учитываются инерционные силы. Решение осуществляется числовым методом, который дает в сферических координатах компоненты скорости. Полученные результаты хорошо совпадают с другими, имеющимися в литературе данными.

Subiectul lucrării îşi găseşte aplicabilitatea în rezolvarea problemelor de transfer termic şi de masă specifice operaţiilor unitare bazate pe sisteme disperse lichid—solid.

În lucrare se prezintă şi se dezvoltă o metodă numerică de integrare a ecuaţiilor curgerii vîscoase peste o sferă rigidă cu considerarea forţelor inerţiale, a căror contribuţie devine importantă pentru curgerea peste sfere care se deformează, ca, de exemplu, în extracţia lichid — solid, în procesele din reactoarele solid — lichid sau în cele biologice.

În urma integrării numerice rezultă date despre cîmpul de viteze, presiune şi coeficientul de frecare care dau informaţii asupra modalităţilor şi căilor de intensificare a operaţiilor de transfer de proprietate.

În literatură, s-a impus soluţia analitică Stokes [1], obţinută prin integrarea ecuaţiilor de conservare a cantităţii de mişcare şi de continuitate în cazul curgerii vîscoase cu neglijarea forţelor inerţiale, soluţie care a fost îmbunătăţită cu plus de rigoare matematică de von Mises şi Friedricks [2] şi extinsă la sfere cu frontiera permeabilă de Gheorghiţă [3].

Dezvoltarea tehnicii de calcul a facilitat obţinerea soluţiilor numerice ale ecuaţiilor curgerii în cazuri mai complexe, şi pe această direcţie se înscrie şi această lucrare.

Ecuaţiile Navier-Stokes şi de continuitate scrise în condiţiile enunţate pentru scopul lucrării, în coordonate sferice, cu considerarea curgerii simetrice în jurul axei φ au forma:

— coordonata r:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{1}{\rho}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\tau_{rr}\right) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\tau_{r\theta}\sin\theta\right) - \frac{\tau_{\theta\theta}+\tau_{\varphi\varphi}}{r}\right] + g_r \qquad (1)$$

— coordonata θ:

$$\frac{1}{\rho r}\frac{\partial p}{\partial\theta} = -\frac{1}{\rho}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\tau_{r\theta}\right) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\tau_{\theta\theta}\sin\theta\right) + \frac{\tau_{r\theta}}{r} - \frac{\cot\theta}{r}\tau_{\varphi\varphi}\right] + g_\theta \qquad (2)$$

— ecuaţia de continuitate:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 v_r\right) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(v_\theta\sin\theta\right) = 0 \qquad (3)$$

Limitele de integrare sînt:

la: $r = R$; $v_r = v_\theta = 0$ (4.1)

şi la: $r \to \infty$ $v_r = -v_0\cos\theta$; $v_\theta = v_0\sin\theta$ (4.2)

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA, prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

Ecuaţiilor (1) şi (2) li se ataşează legile constitutive pentru lichide newtoniene:

$$\tau_{rr} = -2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} \tag{5.1}$$

$$\tau_{\theta\theta} = -2\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) \tag{5.2}$$

$$\tau_{\varphi\varphi} = -2\eta \left(\frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \cot\theta}{r} \right) \tag{5.3}$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \tag{5.4}$$

Integrarea numerică a sistemului de ecuaţii (1), (2) şi (3) este dificilă, deoarece prin metode clasice de integrare rezultă, în urma discretizării, sisteme de ecuaţii algebrice neliniare, a căror rezolvare este extrem de laborioasă.

Problema se simplifică dacă se pleacă de la forma integrală a ecuaţiilor (1), (2) şi (3). În acest caz, se reduce cu un ordin gradul de diferenţiere a ecuaţiilor, şi prin activitatea de integrare pot rezulta sisteme de ecuaţii liniare, a căror rezolvare se face prin algoritmi de calcul performanţi.

Expresia integrală a ecuaţiilor (1), (2) şi (3) ia următoarea formă:

$$\int_S (p\bar{\bar{\delta}} + \bar{\bar{\tau}})\, \overline{\mathrm{d}S} - \int_V \rho \bar{g}\, \mathrm{d}V = 0 \tag{6}$$

şi:

$$\int_S \bar{v}\, \mathrm{d}\bar{S} = 0 \tag{7}$$

Se fac următoarele transformări de variabilă:

$$v_r = \frac{v_r}{v_0}\ ;\ v_\theta = \frac{v_\theta}{v_0}\ ;\ r = \frac{r}{R}\ ;\ \tau = \tau \frac{R}{\eta v_0} \text{ şi } p = \frac{pR}{\eta v_0}$$

care permit adimensionalizarea ecuaţiilor propuse pentru rezolvare.

Se izolează un element de lichid de formă toroidală, prezentat în figura 1, pentru discretizarea printr-o metodă implicită cu trei niveluri a ecuaţiilor (6) şi (7), care devin:

$$\begin{aligned}
&(p\delta + \tau_{rr} + \tau_{r\theta})_{i+1,j}\ \Delta S_{i+1,j} + \rho g \cos\theta_j\ \Delta V_{i,j} - \\
&- (p\delta + \tau_{\theta\theta} + \tau_{\theta r})_{i,j-1}\ \Delta S_{i,j-1} - \rho g \sin\theta_{j-1}\ \Delta V_{i,j} - \\
&- (p\delta + \tau_{rr} + \tau_{r\theta})_{i-1,j}\ \Delta S_{i-1,j} + \rho g \cos\theta_j\ \Delta V_{i,j} + \\
&+ (p\delta + \tau_{\theta\theta} + \tau_{r\theta})_{i,j+1}\ \Delta S_{i,j+1} - \\
&- \rho g \sin\theta_{j+1}\ \Delta V_{i,j} = 0
\end{aligned} \tag{8}$$

$\Delta S_{i+1,j}$, $\Delta S_{i-1,j}$, $\Delta S_{i,j-1}$ şi $\Delta S_{i,j+1}$ reprezintă ariile laterale ale elementului de volum.

Pentru explicitarea tensorilor τ_{rr}, $\tau_{r\theta}$ şi $\tau_{\theta\theta}$ se pot utiliza două modalităţi de exprimare a vitezei: în termenii funcţiei potenţial sau prin componentele tangenţiale şi radiale ale vitezei. În primul caz, sistemul de ecuaţii algebrice rezultat prin discretizare este neliniar, iar numărul necunoscutelor egal cu cel al nodurilor reţelei de discretizare, din care se scade numărul nodurilor de pe frontierele $I = 1$ şi $I = NI$,

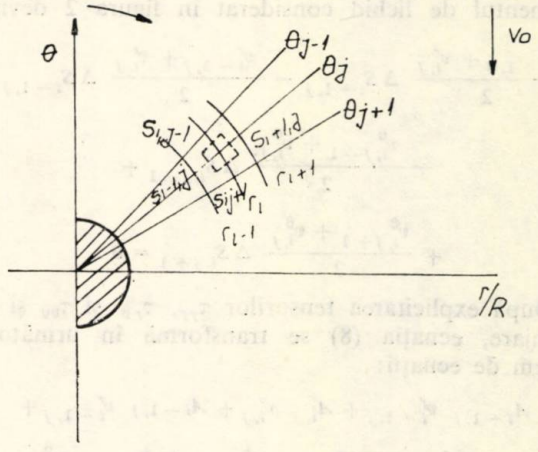


Fig. 1. Schema de discretizare.

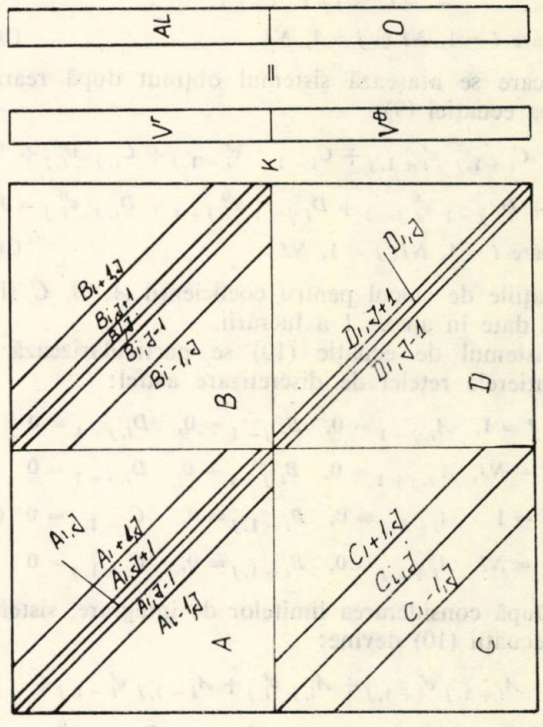


Fig. 2. Sistemul de ecuaţii obţinut după discretizare.

în care necunoscutele sînt egale cu valorile limitelor de integrare. Rezolvarea pe această cale este tentantă, dar metodele numerice propuse în literatură [4] pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii rezultat au convergenţă redusă şi necesită timp de calcul mare. Dimensiunile problemei se restrîng la un sistem de maximum 200 de ecuaţii, ceea ce înseamnă o suprafaţă redusă a reţelei de discretizare.

În al doilea caz, exprimarea vitezei funcţie de componentele radiale şi tangenţiale dublează dimensiunile problemei, dar sistemul de ecuaţii rezultat prin discretizare este liniar, iar pentru rezolvare, metodele numerice practicate sînt performante.

În această lucrare se va adopta a doua cale de abordare, astfel încît ecuaţia (7) discretizată pentru elementul de lichid considerat în figura 2 devine:

$$\frac{v^r_{i+1,j}+v^r_{i,j}}{2}\Delta S_{i+1,j}-\frac{v^r_{i-1,j}+v^r_{i,j}}{2}\Delta S_{i-1,j}-$$

$$-\frac{v^\theta_{i,j-1}+v^\theta_{i,j}}{2}\Delta S_{i,j-1}+$$

$$+\frac{v^\theta_{i,j+1}+v^\theta_{i,j}}{2}\Delta S_{i,j+1}=0 \qquad (9)$$

După explicitarea tensorilor τ_{rr}, $\tau_{r\theta}$ şi $\tau_{\theta\theta}$ şi rearanjare, ecuaţia (8) se transformă în următorul sistem de ecuaţii:

$$A_{i+1,j}\,v^r_{i+1,j}+A_{i,j}\,v^r_{i,j}+A_{i-1,j}\,v^r_{i-1,j}+$$

$$+A_{i,j-1}\,v^r_{i,j-1}+A_{i,j+1}\,v^r_{i,j+1}+B_{i+1,j}\,v^\theta_{i+1,j}+$$

$$+B_{i,j}\,v^\theta_{i,j}+B_{i-1,j}\,v^\theta_{i-1,j}+B_{i,j-1}\,v^\theta_{i,j-1}+$$

$$+B_{i,j+1}\,v^\theta_{i,j+1}=AL_i$$

în care $i=1,\ NI$ şi $j=1,\ NJ$ (10.1)

la care se ataşează sistemul obţinut după rearanjarea ecuaţiei (9):

$$C_{i+1,j}\,v^r_{i+1,j}+C_{i-1,j}\,v^r_{i-1,j}+C_{i,j}\,v^r_{i,j}+$$

$$+D_{i,j-1}\,v^\theta_{i,j-1}+D_{i,j+1}\,v^\theta_{i,j+1}+D_{i,j}\,v^\theta_{i,j}=0$$

în care $i=1,\ NI;\ j=1,\ NJ$ (10.2)

Relaţiile de calcul pentru coeficienţii A, B, C şi D sînt date în anexa 1 a lucrării.

Sistemul de ecuaţie (10) se particularizează pe frontierele reţelei de discretizare astfel:

$$\begin{aligned}
&\text{la } J=1,\quad A_{i,j-1}=0,\quad B_{i,j-1}=0,\quad D_{i,j-1}=0\\
&\text{la } J=NJ,\quad A_{i,j+1}=0,\quad B_{i,j+1}=0,\quad D_{i,j+1}=0\\
&\text{la } I=1\quad A_{i-1,j}=0,\quad B_{i-1,j}=0,\quad C_{i-1,j}=0\\
&\text{la } I=NI\quad A_{i+1,j}=0,\quad B_{i+1,j}=0,\quad C_{i+1,j}=0
\end{aligned} \qquad (11)$$

După considerarea limitelor de integrare, sistemul de ecuaţii (10) devine:

$$A_{i+1,j}\,v^r_{i+1,j}+A_{i,j}\,v^r_{i,j}+A_{i-1,j}\,v^r_{i-1,j}+$$

$$+A_{i,j-1}\,v^r_{i,j-1}+A_{i,j+1}\,v^r_{i,j+1}+B_{i+1,j}\,v^\theta_{i+1,j}+$$

$$+B_{i,j}\,v^\theta_{i,j}+B_{i,j-1}\,v^\theta_{i,j-1}+B_{i,j+1}\,v^\theta_{i,j+1}+$$

$$+B_{i-1,j}\,v^\theta_{i,j-1}=AL_i-A_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l-$$

$$-B_{k+1,l}\,v_0\sin\theta_l=0 \qquad (12.1)$$

$$C_{i+1,j}\,v^r_{i+1,j}+C_{i,j}\,v^r_{i,j}+C_{i-1,j}\,v^r_{i-1,j}+$$

$$+D_{i,j-1}\,v^\theta_{i,j-1}+D_{i,j+1}\,v^\theta_{i,j+1}+D_{i,j}\,v^\theta_{i,j}=$$

$$=-C_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l-D_{k,l+1}\,v_0\sin\theta_l \qquad (12.2)$$

În sistemul (12), indicii variază astfel: $i=NI,\ NJ\,(NI-2)$; $j=NJ,\ NI\,(NJ-2)$; $k=NI-2,\ NI-1$, $l=NJ-1,\ NJ$.

Matricea sistemului de ecuaţii (11) este prezentată în figura 2.

Se observă că matricea sistemului (11) este o matrice „plină". Pentru rezolvare, se propune următoarea tehnică: se exprimă variabilele $v^\theta_{i,j}$ funcţie de cele de tip $v^r_{i,j}$, iar sistemul rezultat reduce talia matricei la jumătate şi permite prin metode de tip Gauss rezolvarea mai rapidă a problemei. Prin revenire, pentru aflarea variabilelor $v^\theta_{i,j}$ rezultă un sistem de ecuaţii cu matricea sistemului de tip bandă care se rezolvă prin metode performante. După exprimarea variabilelor $v^\theta_{i,j}$ funcţie de $v^r_{i,j}$, sistemul de ecuaţii (12) devine:

$$(A-B\cdot D^{-1}\cdot C)\cdot v^r=AL-A_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l-$$

$$-B_{k+1,l}\,v_0\sin\theta_l+B\cdot D^{-1}\cdot(C_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l+ \qquad (13)$$

$$+D_{k,l+1}\,v_0\sin\theta_l)$$

în care $k=NI-2$, $NI-1$ şi $l=NJ-1$, NJ, iar A, B, C, D, v^r şi AL sînt matricele, respectiv vectorii prezentaţi în figura 3.

Rezolvarea sistemului (13) impune soluţionarea expresiilor:

$$E=A-B\cdot D^{-1}\cdot C \text{ şi } F=AL-A_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l-$$

$$-B_{k+1,l}\,v_0\sin\theta_l+B-D^{-1}\cdot(C_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l+$$

$$+D_{k,l+1}\,v_0\sin\theta_l)\text{ cu } k=NI-2,NI-1 \text{ şi}$$

$$l=NJ-1,\ NJ$$

Dacă se utilizează o reţea de discretizare cu $NI=30$ şi $NJ=30$, talia matricelor A, B, C şi D este de 860/860. Dimensiunile mari ale acestora cer metode de stocare optimizate pe fişiere deschise pe suport magnetic.

În calcule, nu se poate folosi proprietatea de simetrie a matricelor A, B, C şi D, deoarece prin înmulţirile impuse de calculul matricei E aceasta se distruge, iar dimensiunile benzii se dublează.

După calculul expresiilor E şi F sistemul devine:

$$E_{i,j}\cdot v^r_i=F_i \text{ în care } i=NI,\ NJ\,(NI-2) \text{ şi } j=NJ,$$

$$NI\,(NJ-2) \qquad (14)$$

Matricea E este de tip bandă, nesimetrică, cu lăţimea benzii egală cu $2-NJ+2$, iar F — vectorul termenului liber.

Rezolvarea sistemului de ecuaţii (14) s-a făcut cu metoda Gauss modificată pentru tipul de matrice rezultat.

Componentele tangenţiale ale vitezei se calculează din următorul sistem de ecuaţii:

$$D\cdot v^\theta=-C_{k+1,l}\,v_0\cos\theta_l-D_{k,l+1}\,v_0\sin\theta_l-C\cdot v^r$$

unde: $k=NI-2,\ NI-1$ şi $l=NJ-1,\ NJ$ (15)

Matricea D a sistemului (15) este de tip bandă, simetrică şi pozitiv definită. Pentru rezolvare se foloseşte metoda Choleschy, considerată în lucrare [5] ca cea mai indicată în rezolvarea acestui tip de problemă.

Pe baza metodei prezentate s-a construit un program de calcul simulîndu-se curgerea peste o sferă în condiţiile menţionate, cu scopul evidenţierii influenţei proprietăţilor fizice ale fazei lichide asupra

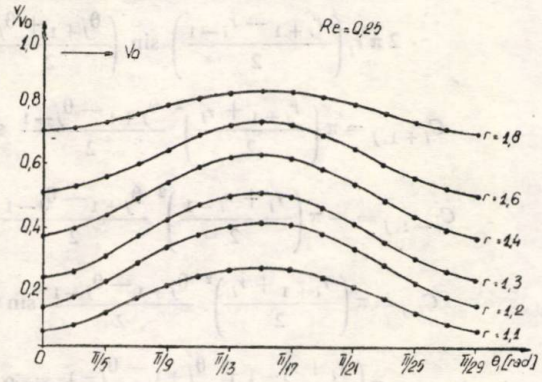


Fig. 3. Cîmpul de viteze din jurul sferei.

cîmpului de viteză. S-a evidenţiat că, pentru forma sferică, proprietăţile fizice, densitate şi viscozitate, nu influenţează cîmpul de viteză. Rezultatele unui set de integrare, pentru valoarea criteriului Reynolds egală cu 0,25, sînt prezentate în figura 3 şi sînt în concordanţă cu alte date disponibile din literatură.

Concluzii

1. Lucrarea prezintă şi dezvoltă o metodă pentru integrarea ecuaţiilor conservării cantităţii de mişcare în cazul curgerii vîscoase şi potenţiale a unui lichid peste o sferă care se deformează, în care se ia în consideraţie termenul forţelor inerţiale.

2. Modelul este testat pe forma sferică pentru care se cunoaşte soluţia analitică Stokes şi confruntarea rezultatelor celor două soluţii confirmă corectitudinea metodei şi a programului de calcul constant.

3. Simulările făcute au relevat că pentru forma sferică cîmpul de viteză nu este influenţat de proprietăţile fizice ale lichidului în curgere.

NOTAŢII

A — matrice
$A_{i,j}$ — termen al matricei A
AL — vector
B — matrice
$B_{i,j}$ — termen al matricei B
C — matrice
$C_{i,j}$ — termen al matricei C
D — matrice
$D_{i,j}$ — termen al matricei D
E — matrice
F — vector
g_r, g_θ — componentele acceleraţiei
I, i — contorul direcţiei radiale în schema de discretizare
J, j — contorul direcţiei azimutale în schema de discretizare
NI — numărul de puncte de discretizare pe direcţia radială
NJ — numărul de puncte de discretizare pe direcţia azimutală
p — presiune
r — coordonată radială
R — raza sferei
Re — criteriul Reynolds
S — suprafaţă
v_0 — viteza fazei continue
v_r, v^r — componenta radială a vitezei
v_θ, v^θ — componenta tangenţială a vitezei
v — viteză
V — volum
δ — simbolul Kroneker
η — viscozitatea dinamică
ρ — densitatea
θ — coordonata azimutală
$\tau_{rr}, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta\theta}$ — componente ale tensorului tensiune τ

ANEXA Nr. 1

EXPRESIILE COEFICIENŢILOR A, B, C, şi D AI SISTEMULUI DE ECUAŢII (10).

$$A_{i+1,j} = -\left(\frac{2\eta}{r_{i+1}-r_i} + \frac{2\eta}{r_{i+1}+r_i}\cdot\frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}\right)\cdot$$

$$\cdot 2\pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2}\sin\theta_j$$

$$A_{i-1,j} = -\left(\frac{2\eta}{r_i-r_{i-1}} - \frac{2\eta}{r_i+r_{i-1}}\cdot\frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}\right)\cdot$$

$$\cdot 2\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2}\sin\theta_j$$

$$A_{i,j-1} = -\left(\frac{\eta_i}{r_i}\cdot\frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}} - \frac{\eta}{r_i}\right)\cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2}\right)$$

$$A_{i,j+1} = -\left(\frac{\eta}{r_i} \cdot \frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}} + \frac{\eta}{r_i}\right) \cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_{i+1}+\theta_j}{2}\right)$$

$$A_{i,j}\left(\frac{2\eta}{r_{i+1}-r_i} + \frac{2\eta}{r_{i+1}-r_i} \frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}\right) \cdot$$

$$\cdot 2\pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j + \cdot$$

$$\cdot + \left(\frac{\eta}{r_i} \frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}} + \frac{\eta}{r_i}\right) 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \cdot$$

$$\cdot \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-i}}{2}\right) + \left(\frac{2\eta}{r_i-r_{i-1}} + \cdot\right.$$

$$\left. \cdot + \frac{2\eta}{r_i-r_{i-1}} \cdot \frac{2}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}\right) 2\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j + \left(-\frac{\eta}{r_i} + \frac{2\eta}{r_i} \frac{1}{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}\right) \cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\frac{\theta_{j+1}+\theta_{j-1}}{2} \cdot$$

$$B_{i+1,j} = -\frac{\eta}{2r_{i+1}} \frac{r_{i+1}+r_i}{r_{i+1}-r_i} 2\pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j$$

$$B_{i-1,j} = -\frac{\eta}{2r_{i+1}} \frac{r_i+r_{i-1}}{r_i-r_{i-1}} 2\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j$$

$$B_{i,j-1} = -\left[\frac{2\eta}{r_{i+1}-r_{i-1}} + \frac{2\eta}{r_i(\theta_j-\theta_{j-1})}\right] \cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2}\right)$$

$$B_{i,j+1} = -\left[\frac{2\eta}{r_{i+1}-r_{i-1}} - \frac{2\eta}{r_i(\theta_{j+1}-\theta_j)}\right] \cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}\right)$$

$$B_{i,j} = \frac{\eta}{2r_i} \frac{r_{i+1}+r_i}{r_{i+1}-r_i} 2\pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j + \left[\frac{2\eta}{r_{i+1}-r_{i-1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{2\eta}{r_i(\theta_j-\theta_{j-1})}\right] 2\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2} +$$

$$+ \frac{\eta}{r_i} \frac{r_i+r_{i-1}}{r_i-r_{i-1}} 2\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \left(\frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2}\right) \cdot$$

$$\cdot \sin\theta_j + \left(\frac{2\eta}{r_i} \frac{1}{\theta_{j+1}-\theta_j} + \frac{2\eta}{r_{i+1}-r_{i-1}}\right) \cdot$$

$$\cdot 2\pi r_i \left(\frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}\right)$$

$$C_{i+1,j} = \pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j$$

$$C_{i-1,j} = -\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j$$

$$C_{i,j} = \pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j -$$

$$- \pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j$$

$$D_{i,j-1} = -\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2}\right)$$

$$D_{i,j+1} = \pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\left(\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}\right)$$

$$D_{i,j} = -\pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \cdot \sin\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2} +$$

$$+ \pi r_i \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \sin\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}$$

$$AL_i = 2\pi\left(\frac{r_{i+1}+r_i}{2}\right)^2 \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2} \cdot$$

$$\cdot \sin\theta_j \left(-p_{i+1,j} - \rho g \cos\theta_j \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2}\right) +$$

$$+ 2\pi r_i \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-1}}{2}\right) \cdot \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \left[p_{i,j-1} + \right.$$

$$\left. + \rho g \sin\left(\frac{\theta_j+\theta_{j-i}}{2}\right) \cdot \frac{\theta_{j+1}+\theta_{j-1}}{2}\right] +$$

$$+ 2\pi\left(\frac{r_i+r_{i-1}}{2}\right)^2 \frac{\theta_j-\theta_{j-1}}{2} \sin\theta_j \left(p_{i-1,j} - \right.$$

$$\left. - \rho g \cos\theta_j \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2}\right) + 2\pi r_i \sin\left(\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}\right) \cdot$$

$$\cdot \frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2} \left[-p_{i,j+1} + \rho g \sin\left(\frac{\theta_{j+1}+\theta_j}{2}\right) \cdot\right.$$

$$\left. \cdot \frac{\theta_{j+1}-\theta_{j-1}}{2}\right]$$

Bibliografie

1. SLEZKIN, N. A. ,,Dinamika viazkoi nesjimaemoi jidkosti'', Moskova, 1955.
2. LAZAR, D. ,,Principiile mecanicii mediilor continue'', Ed. Tehnică, București, 1981.
3. GHEORGHIȚĂ, Ș. I. Arch. Rat. Math. Anal., **12**, 1963, p. 52.
4. MĂRUȘTER, S., ,,Metode numerice pentru rezolvarea ecuațiilor neliniare'', Ed. Tehnică, București, 1982.
5. ANDREI, N, și RĂSTURNOIU, C. ,,Matrici rare și aplicațiile lor'', Ed. Tehnică, București, 1983.

Intrat în redacție: 23.II.1985

TEODORA BADEA
ELEONORA MARIA RUS
MARIA NICOLA
LIVIU ONICIU
SOLOMON STERNBERG
VIOREL BRÎNZOI

Acumulator zinc-aer

C.Z.: 621.355.8

În lucrare se prezintă termodinamica generatorului de curent Zn/MOH/O_2, condițiile de obținere și performanțele electrozilor de aer și de zinc și realizarea unui element de acumulator zinc-aer — model de laborator, care are caracteristicile: tensiunea nominală: 1,4 V, tensiunea sub curent: 1,0 V, capacitatea 5 Ah, durata de viață: 30 cicluri.

The paper presents the thermodynamics of the current generator Zn/MOH/O_2, the manufacturing conditions and the performances of the air and zinc electrodes as well as the obtaining of an air—zinc battery cell — laboratory model, which has the following characteristics: nominal voltage: 1.4 V, voltage under current: 1.0 V, capacity: 5 Ah, life-time: 30 cycles.

В работе представлены термодинамика генератора тока ZnMOH/O_2, условия получения и эффективность воздушных и цинковых электродов, а также разработка аккумуляторного элемента цинк-воздух — лабораторная модель с характеристиками: номинальное напряжение 1,4 в, напряжение под нагрузкой 1,0 в, емкость 5 Ah час., работоспособность 30 циклов.

Generatoarele metal—aer prezintă un interes tot mai mare, justificat, pe de o parte, de cerințele tehnicii pentru surse de energie portabilă, cu performanțe ridicate, iar pe de altă parte de progresele recente înregistrate în domeniul electrozilor de aer.

Sistemul electrochimic Zn/MOH/aer prezintă o energie specifică teoretică de 900 Wh/kg, cu mult mai ridicată decît a pilei uscate MnO_2—Zn (300Wh/kg).

Durata de funcționare, nelimitată din punctul de vedere al electrodului de aer (oxigenul din aerul ambiant fiind disponibil în cantitate practic nelimitată), depinde numai de cantitatea de zinc și de electrolit.

În prezent, există doar generatoare primare zinc—aer. Un acumulator, un generator de tip reîncărcabil, care este foarte important ca o sursă de putere în tracțiunea electrică încă nu a fost realizat. Dificultatea importantă în realizarea acestui tip de generator este legată de electrodul de zinc. Deoarece zincul se dizolvă în electrolit în timpul descărcării și nu se depune pe electrod în forma inițială, forma electrodului de zinc tinde să se schimbe dacă ciclurile încărcare—descărcare se repetă. Adesea, zincul se depune sub formă dentritică, ceea ce cauzează scurtcircuite interne în celulă

Dr. ing. TEODORA BADEA, dr. ing. MARIA NICOLA, prof. dr. doc. ing. SOLOMON ȘTERNBERG și dr. chim. VIOREL BRÎNZOI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Dr. chim. ELEONORA MARIA RUS, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — Cluj-Napoca.

Prof. dr. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Reacțiile generatoare de curent sînt: reducerea oxigenului și ionizarea zincului sub formă de ioni complecși.

Reducerea oxigenului din aer pe un catod, conținînd un catalizator, este un proces complex, însă pentru simplificare se va lua în considerație doar reacția globală, care se desfășoară pe catod:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightleftarrows 4\,OH^- \qquad (1)$$

Potențialul de echilibru al acestei reacții, la 25°C, poate fi exprimat prin relația generală:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e^0 + \frac{0{,}059}{z} \sum v_i \lg a_i \qquad (2)$$

unde:

ε_e^0 este potențialul de echilibru standard;
z — numărul de electroni transferați în reacția de electrod;
v_i — coeficienții stoichiometrici ai speciilor participante la reacție;
a_i — activitatea lor.

Ținînd cont de valoarea potențialului-standard, $\varepsilon^0_{O_2/OH^-} = +\,0{,}4011$ V [1], potențialul de echilibru al reacției catodice, raportat la electrodul-standard de hidrogen, devine:

$$\varepsilon_{e,e} = 0{,}4011 - 0{,}059 \lg a_{OH^-} + 0{,}0147 \lg p_{O_2} \qquad (3)$$

sau, ținînd cont de constanta de ionizare a apei:

$$\varepsilon_{e,c} = 1{,}229 - 0{,}059\,p\mathrm{H} + 0{,}0147\,p_{O_2} \qquad (4)$$

Potențialul de echilibru al reacției catodice este, deci, o funcție de pH și de presiunea parțială a oxigenului în faza gazoasă de la suprafața electrodului de aer.

Fenomenele care se petrec la anodul de zinc nu sînt mai puțin complexe decît cele de la catod. În soluții alcaline concentrate ca urmare a polarizării anodice, zincul trece în soluție sub formă de anioni complecși solubili, conform reacției:

$$Zn + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-} + 2\,e \qquad (5)$$

Luînd ca potențial de echilibru standard, $\varepsilon^0_{Zn/Zn(OH)_4^{2-}} = -1{,}2103$ V, valoare indicată în lucrarea [2], potențialul de echilibru al reacției anodice (5) este:

$$\varepsilon_{e,a} = -1{,}2103 - 0{,}1182 \lg a_{OH^-} - 0{,}0295 \lg a_{[Zn(OH)_4]^{2-}} \qquad (6)$$

Exprimată ca o funcție de pH, relația (6) devine:

$$\varepsilon_{e,a} = 0{,}445 - 0{,}1182\,p\mathrm{H} + 0{,}0285 \lg a_{[Zn(OH)_4]^{2-}} \qquad (7)$$

Diferența celor două potențiale de echilibru va da tensiunea electromotoare a sistemului O_2/MOH/Zn, ca o funcție de pH, de presiunea parțială a oxigenului la suprafața catodului de aer și de concentrația ionilor de tetrahidroxizincat în electrolit:

$$E_e = 0{,}783 + 0{,}059\,p\mathrm{H} + 0{,}0147 \lg \frac{p_{O_2}}{a^2_{[Zn(OH)_4]^{2-}}} \qquad (8)$$

Este de notat faptul că relația (8) nu este valabilă decît pentru pH > 13, deoarece la valori mai mici de pH, speciile ionice în echilibru cu anodul de zinc nu sînt aceleași cu cele menționate.

Dacă se ia presiunea parțială a oxigenului 0,21 atm, pentru o activitate a ionilor tetrahidroxizincat de 10^{-6} moli/l și pH = 14, se obține pentru tensiunea de echilibru a sistemului O_2/MOH/Zn valoarea 1,791 V.

Această valoare teoretică este diferită de cea măsurată efectiv pe un generator de curent zinc—aer, care este situată între 1,40÷1,45 V. Această diferență între valoarea calculată și cea măsurată arată că nu ne aflăm în prezența unei tensiuni de echilibru în sensul termodinamic al cuvîntului și că o parte din ipotezele formulate sînt inexacte. De fapt, se știe, că potențialul de echilibru O_2/OH^- nu se stabilește în realitate pe un electrod de oxigen sau de aer. Potențialul este inferior din cauza prezenței produșilor intermediari de reducere, cum ar fi apa oxigentă (HO_2^-), și depinde de natura și proprietățile catalitice ale suprafeței pe care are loc reacția. În același timp, anodul prezintă un potențial mixt (potențial de coroziune), situat între potențialul H_2O/H^+ și $Zn/[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Acumulator zinc—aer, model de laborator

Reunind într-o celulă electrochimică electrodul de aer obținut la Catedra de Chimie Fizică a Universității din Cluj-Napoca și electrodul de zinc la Catedra de Chimie Fizică a Institutului Politehnic din București, s-a realizat un element de acumulator zinc—aer, model de laborator.

1. *Electrodul de aer*

Desfășurarea procesului catodic potențial activ (electroreducerea oxigenului) impune existența unei zone de reacție caracterizată prin prezența simultană a moleculelor de oxigen, a ionilor de electrolit și a unui suport electrodic avînd un rol electrocatalitic și de conductor electronic, în același timp. Realizarea contactului trifazic menționat, alături de asigurarea cerințelor impuse de funcționarea electrozilor în acumulator, ridică probleme deosebite în tehnologia unor electrozi eficienți.

Pentru o funcționare eficientă, electrozii de oxigen/aer trebuie să întrunească cîteva proprietăți, printre care, esențiale, sînt: stabilitate structurală, stabilitate hidrostatică, contact interfacial maxim, activitate electrocatalitică ridicată, rezistență la coroziune și conductibilitate electrică bună.

Pentru acumulatorul zinc—aer experimentat au fost preparați electrozi poroși, tip gaz—difuziv, cu udare controlată. Astfel de electrozi, preparați după o tehnologie originală [3], din cărbune activ (suport), teflon (liant și agent hidrofug) și argint (electrocatalizator), prezintă mai multe straturi distincte atît din punctul de vedere al compoziției, cît și al structurii lor [4—7].

Pentru asigurarea unei interfețe trifazice cît mai mari, a fost ales un cărbune indigen (STAS 5363-62) cu o suprafață specifică de 1 336 m²/g, capabil de a funcționa atît ca suport, cît și ca electrocatalizator. Creșterea activității electrocatalitice s-a realizat prin încorporare de argint coloidal.

Pentru buna funcționare a electrodului de aer în acumulatorul zinc—aer, problema esențială constă în asigurarea stabilității hidrostatice. În acest scop s-au preparat electrozi triplu strat activ, pe a căror față dinspre gaz, pentru o mai mare siguranță, se depune o peliculă de teflon.

Dimensiunile electrozilor sînt: 106×44×0,9 mm, realizarea lor avînd la bază omogenizarea, presarea și sintetizarea materialelor componente. Presarea se efectuează pe o țesătură metalică ce joacă rol de colector de curent, imprimînd în același timp electrodului o rezistență mecanică bună.

Din punctul de vedere al compoziției, electrozii au următoarele caracteristici:

a. Pelicula de teflon — PTFE 100% — pe partea dinspre gaz (aer)

b. *Stratul A* — cu pori mari și caracter hidrofug ridicat:
— cărbune activ — 60 % (granulație 160—100 μ)
— teflon (30 N-DU PONT) — 40 %

c. *Stratul B:*
— cărbune activ — 70 % (granulație 100—80 μ)
— teflon — 30 %

d. *Stratul C* — pe partea dinspre electrolit, cu pori relativ mici:
— cărbune activ — 75 % (granulație sub 80 μ)
— teflon — 25 %
— argint — 5 mg/cm²

Fracțiunile de cărbune activ de diverse granulații permit obținerea de straturi cu porozități diferite.

Un gradient al udării s-a asigurat prin procentajul diferit de teflon în cele patru straturi (de la 25÷100 %).

Pelicula de teflon se obţine printr-o tehnologie de pulverizare şi sinterizare direct pe una din feţele stratului activ, preparat în prelabil.

Electrozii de aer folosiţi la realizarea acumulatorului au capacitatea de 100 mA/cm² şi funcţionează cu o suprapresiune de aer de 9 mm H_2O.

2. *Electrolitul*

Pe baza unor studii anterioare [8] pentru obţinerea electrodului de zinc s-a ales ca electrolit o soluţie cu următoarea compoziţie: 7 M KOH, 0,75 M Zn^{2+} şi 0,2 g/l HgO. Electrolitul s-a preparat prin dizolvarea anodică a zincului pur (99,99 %) în soluţie alcalină 7 M KOH. Oxidul roşu de mercur, prin creşterea supratensiunii hidrogenului, are următoarele efecte pozitive: creşte randamentul de curent în zinc, îmbunătăţeşte morfologia depozitului catodic şi reduce coroziunea zincului.

3. *Electrodul de zinc*

Comportarea anodului de zinc în mediu alcalin este condiţionată de apariţia fenomenului de pasivitate, care survine după timpi de tranziţie variabili, în funcţie de densitatea de curent la care lucrează electrodul. Astfel, în cazul zincului masiv, pasivitatea apare după cîteva ore, la o densitate de numai 5 mA/cm² [2], ceea ce îl face inutilizabil în surse de putere mare.

Un electrod de zinc reversibil, cu porozitate ridicată (suprafaţă activă mare) şi cu o rezistenţă mecanică bună, s-a obţinut pe cale electrochimică, prin depunerea zincului din electroliţi concentraţi, agitaţi, pe un suport din sită de oţel inoxidabil, nichelată (2 000 ochiuri/cm²).

Tabelul 1

CAPACITATEA ELECTRODULUI DE ZINC ŞI EFICIENŢA ÎN FUNCŢIE DE DENSITATEA CURENTULUI DE ÎNCĂRCARE (Q_i = 200 mA/cm²).

Încărcare		Descărcare (densitate anodică de curent D_a = 25 mA/cm²	
Densitatea catodică de curent, D_c, mA/cm²	*Randament catodic de curent, c, %	Capacitate, mAh/cm²	**Eficienţă, %
50	91,7	160,0	80,0
100	75,0	125,8	62,4
150	64,3	102,0	51,0
200	53,8	81,2	40,6

* Randamentul catodic de curent s-a calculat prin scăderea concentraţiei ionilor Zn^{2+} (dozaţi electrogravimetric) în electrolit.

** Eficienţa s-a calculat ca raport între capacitatea electrodului la descărcare (Q_d) şi încărcare (Q_i).

În tabelul 1 sînt prezentate capacitatea electrodului de zinc şi eficienţa în funcţie de densitatea de curent (intensitatea raportată la aria geometrică) şi de timpul de încărcare, obţinute pe baza studiilor efectuate în regim galvanostatic impus, în afara acumulatorului, folosind un contraelectrod dublu din sită de oţel inoxidabil şi electrolitul menţionat. Întrucît depunerea zincului este controlată de transportul de masă, electrolitul a fost agitat mecanic.

Randamentul catodic scade sensibil odată cu creşterea densităţii de curent de la 91,7 %, la 50 mA/cm², la 53,8 %, la 200 mA/cm², datorită descărcării simultane a hidrogenului odată cu mărirea supratensiunii catodice. De asemenea, scade şi eficienţa electrodului de zinc, ceea ce indică şi o modificare a morfologiei depozitului catodic.

Conform acestor rezultate, electrodul de zinc poate fi încărcat cu o densitate de curent de 50—100 mA/cm², eficienţa fiind de 80—60 % pentru o capacitate, la încărcare, de 200 mA/cm².

4. *Construcţia şi funcţionarea acumulatorului*

Electrodul de aer şi de zinc au fost reuniţi într-o celulă confecţionată din plexiglas, cu capacitatea de 0,6 l (fig. 1). Modul de funcţionare este prezentat schematic în figura 2.

Prepararea electrodului de zinc se realizează direct în acumulator, prin depunerea electrochimică sub agitare, pe un suport inert — sită de oţel inoxidabil nichelată (2000 ochiuri/cm²) — avînd aria geometrică de 50 cm². Capacitatea electrodului la încărcare este de 5 Ah (100 mAh/cm²), valoare limitată de volumul mic de electrolit, a cărui concentraţie în ioni de zinc nu trebuie să scadă sub 0,5 M, întrucît morfologia depozitului se modifică în sens nedorit. Astfel, electrodul a fost încărcat cu o densitate catodică de 100 mA/cm², timp de o oră.

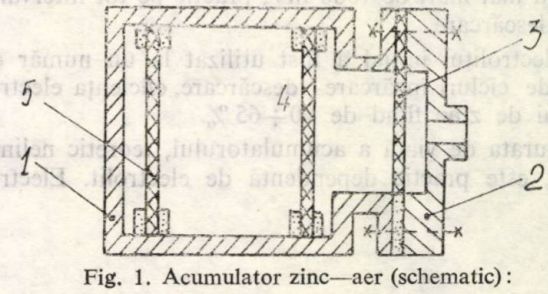


Fig. 1. Acumulator zinc—aer (schematic):
1 — bac din plexiglas; *2* — capac; *3* — electrod de aer; *4* — electrod de zinc; *5* — electrod auxiliar.

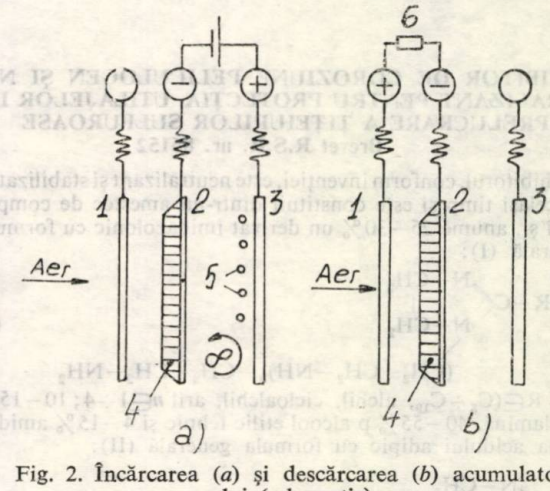


Fig. 2. Încărcarea (*a*) şi descărcarea (*b*) acumulatorului (schematic):
1 — electrod de aer; *2* — suportul electrodului de zinc; *3* — electrod auxiliar; *4* — depozitul de zinc; *5* — degajare de oxigen; *6* — rezistenţă.

Descărcarea acumulatorului s-a efectuat în regim galvanostatic, la intensitatea de 250 mA, valoare limitată de funcţionarea electrodului de aer. Atît în timpul încărcării, cît şi al descărcării, electrodului de aer a fost alimentat continuu cu aer cu o suprapresiune de 9 mm apă.

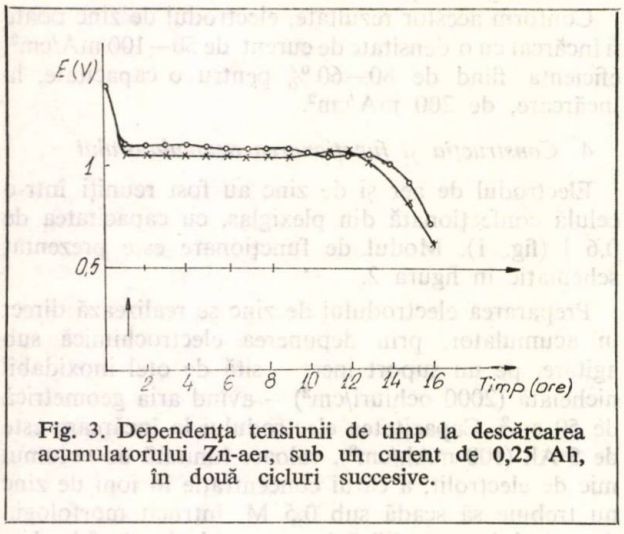


Fig. 3. Dependenţa tensiunii de timp la descărcarea acumulatorului Zn-aer, sub un curent de 0,25 Ah, în două cicluri succesive.

În figura 3 sînt prezentate două curbe de descărcare, obţinute în două cicluri succesive. Tensiunea acumulatorului încărcat în circuit deschis este de 1400 mV. Sub curent, tensiunea se menţine la valori puţin mai mari de 1000 mV, practic pe tot intervalul de descărcare.

Electrolitul iniţial a fost utilizat la un număr de 30 de cicluri încărcare—descărcare, eficienţa electrodului de zinc fiind de 60÷65 %.

Durata de viaţă a acumulatorului, teoretic nelimitată, este practic dependentă de electrolit. Electrolitul se poate degrada dacă vine în contact cu atmosfera (carbonatarea hidroxidului), dacă încărcarea sau descărcarea se fac la densităţi mari de curent (> 100 mA/cm²), datorită obţinerii de depozite de zinc necorespunzătoare sau pasivării zincului.

Capacitatea electrodului de zinc şi durata de viaţă (numărul de cicluri) pot fi îmbunătăţite în condiţiile circulaţiei şi corectării electrolitului.

Concluzii

Pe baza studiilor întreprinse în vederea obţinerii unor electrozi poroşi de aer, tip gaz-difuziv, cu udare controlată, şi a unui electrod de zinc reversibil, s-a realizat un element de acumulatorzinc—aer, model de laborator, cu următoarele performanţe:

— tensiunea în circuit deschis: 1,4 V
— tensiunea sub un circuit de 0,25 A:1,0 V
— durata de viaţă: 30 cicluri
— capacitatea: 5 Ah

Capacitatea şi durata de viaţă a acumulatorului au fost determinate de volumul limitat de electrolit utilizat: 0,6 l.

Bibliografie

1. ROTINIAN, A. L., TIHONOV, K. I. şi SAŞINA, I. A., „Teoreticeskaia electrohimia", „Himia", Leningrad, 1981, p. 160.
2. SAADA, A., VIGNAUD, R. şi JOLAS, F., Entropie, 23, (sept. oct), 1968, p. 14.
3. ONICIU, L., SUCIU, E. şi LUNGU, M., Brevet R. S. România, 71216, 1979.
4. ONICIU. L., SUCIU, E. M. şi DOGARU, T., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem. 21, 1976, p. 39.
5. ONICIU L., M. SUCIU ELEONORA, MITRACHE I. şi MIHALTE--CONSTANTIN D. Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.,21,1976, p. 44
6. ONICIU, L., RUS, E. M. şi SCHMIDT, E., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 24, nr. 2, 1979, p. 19.
7. ONICIU, L. şi RUS, E. M., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 26, nr. 2, 1981, p. 9.
8. STERNBERG, S., BADEA, T., CONSTANTINESCU, D. şi NICOLAM, Bul. I.P.B., Seria Chimie-Metalurgie, 40, nr. 2, 1978, p. 37.

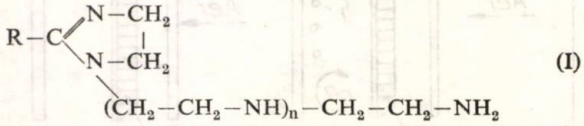
Intrat în redacţie: 20.IV.1984

brevete

INHIBITOR DE COROZIUNE PELICULOGEN ŞI NEUTRALIZANT PENTRU PROTECŢIA UTILAJELOR DE PRELUCRARE A ŢIŢEIURILOR SULFUROASE

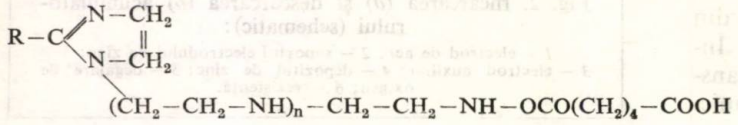
Brevet R.S.R. nr. 86152

Inhibitorul, conform invenţiei, este neutralizant şi stabilizator în acelaşi timp şi este constituit dintr-un amestec de componenţi şi, anume 25—30% un derivat imidazolonic cu formula generală (I):



(I)

unde R∈($C_5 \div C_{19}$, alchil, cicloalchil, aril $n \in 1 \div 4$; 10—15% trietilamină, 40—55% p alcool etilic tehnic şi 4—15% amidoamina acidului adipic cu formula generală (II):



(II)

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— inhibitorul de coroziune formează un film protector pe suprafaţa metalică a instalaţiei în mediul agresiv de la distilarea ţiţeiurilor sulfuroase;

— neutralizează aciditatea organică şi anorganică din mediul corosiv;

— se utilizează în concentraţii mici, 8—15 p.p.m., faţă de benzina distilată;

— are eficacitate imediată.

Dosar nr. 109954 Int. Cl.³: C23F11/00/ //C23F11/06

Data înregistrării: 09.02.1983 Titular: Întreprinderea de

Data publicării: 28.02.1985 Săpun, „Stela", Bucureşti.

ALEXANDRU SZÉP
CONSTANTIN CALISTRU
LIVIA IFRIM
GHEORGHE MIHĂILĂ

Studiul procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorura de amoniu.

III. Modelarea procesului

C.Z.: 546.41'264:661.521

În lucrare este prezentată modelarea macrocinetică și matematică a procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu, urmată de verificarea modelelor elaborate, folosind datele experimentale obținute în urma cercetării procesului în condiții diferite de temperatură și structură a masei de reacție. Procesul de descompunere a calcarului cu clorură de amoniu este descris de relația $\eta = 1 - e^{-k^* \tau}$ *la valori mici ale gradului de transformare și de relația* $\eta = 1 - e^{-k^* \sqrt[4]{\tau}}$ *la valori mari ale acestuia, iar procesul de descompunere a carbonatului de calciu precipitat este descrise de un model matematic bazat pe modelul macrocinetic de reacție chimică cu ordinul de reacție „n" cuprins între 1,33 și 1,66.*

The paper presents the macrokinetic and mathematic modelling of the decomposition of calcium carbonate with ammonium chloride, followed by the study of the models with the help of the experimental data obtained by the study of the process under different conditions of temperature and structure of the reaction mass. The decomposition process of limestone with ammonium chloride is described by the relation $\eta = 1 - e^{-k^* \tau}$ *for small values of the conversion degree and by the relation* $\eta = 1 - e^{-k^* \sqrt[4]{\tau}}$ *for big values of the conversion degree. The decomposition process of the precipitated calcium carbonate is described by a mathematic model based on the macrokinetic model of the chemical reaction „n" being of 1. 33—1. 66.*

В работе представлено макрокинетическое и математическое моделирование процесса разложения карбоната кальция хлористым аммонием, с последующей проверкой разработанных моделей применяя экспериментальные данные, полученные при изучении процесса в различных условиях температуры и состава реакционной массы. Таким образом было найдено, что процесс разложения карбоната кальция хлористым аммонием описывается соотношением $\eta = 1 - e^{-k^* \tau}$ *при малом значении степени превращения и соотношением* $\eta = 1 - e^{-k^* \sqrt[4]{\tau}}$ *при больших ее значениях, а процесс разложения осажденного карбоната кальция описывается математической моделью, основанной на макрокинетической модели химической реакции порядка « n », лежащего между 1,33 и 1,66.*

Cercetările experimentale efectuate asupra procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu [1] au avut drept scop stabilirea influenței temperaturii și a diametrului particulelor asupra vitezei procesului global, atît în cazul folosirii carbonatului de calciu natural, cît și în cazul folosirii celui precipitat, rezultat de la fabricarea hidroxidului de sodiu. S-au studiat, separat, procesul component „sublimarea" clorurii de amoniu în stare de particule cu diametrul cuprins între 3—7 mm și în stare fin divizată, folosind modelul stratului fix monogranular și a stratului fix cu înălțimea mai mare decît diametrul particulelor [2].

Dr. ing. ALEXANDRU SZÉP, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, dr. ing. LIVIA IFRIM și conf. dr. GHEORGHE MIHĂILĂ, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor teoretice referitoare la modelarea macrocinetică și matematică a procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu, într-un domeniu de temperatură în care descompunerea termică a carbonatului de calciu este neglijabilă, și prelucrarea datelor experimentale în scopul stabilirii modelului matematic, care descrie desfășurarea reală a procesului.

Modele macrocinetice și matematice posibile

Folosind metoda modelării macrocinetice [3], pe baza structurii procesului și a mecanismului macrocinetic al acestuia, s-au stabilit modelele macrocinetice simple și combinate posibile. La elaborarea modelelor, s-a considerat că transferul prin crustă se

Tabelul 1

MODELE MACROCINETICE POSIBILE ŞI MODELELE MATEMATICE BAZATE PE MODELELE MACROCINETICE

Nr. crt.	Modelele macrocinetice	Modelele matematice	
		Ecuaţia diferenţială	Ecuaţia integrată
1	Transfer de acid clorhidric prin faza gazoasă $(-\overline{q}) = K_{T\,HCl[]g} \cdot C_{HCl[]g}$	$\frac{\rho r^*}{3} \cdot \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot K_{T\,HCl[]g} \cdot C_{HCl[]g}$	$\tau = \frac{2}{3} \frac{\rho^* R}{K_{T\,HCl[]g} \cdot C_{HCl[]g}} \cdot \eta$
2	Transfer de acid clorhidric prin crustă $(-\overline{q}) = D_{HCl} \cdot \frac{\partial C_{HCl}}{\partial x}$ $(-\overline{q}) = k_{T\,HCl\,cr} \cdot c_{HCl[]g}$	$\frac{\rho^* R}{3} \cdot \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = \frac{1}{2} \cdot$ $\cdot D_{HCl} \cdot \frac{\partial c_{HCl}}{\partial r}$	$\frac{2}{3} \cdot \frac{\rho^* R}{D_{HCl}\, C_{HCl[]g}} \cdot$ $\cdot [1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta)] = \tau$
3	Reacţie chimică $(-\overline{r}) = k \cdot c^n_{HCl[]g}$	$\frac{\rho^* R}{3} \cdot \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot c^n_{HCl}$	Tabelul 2
4	Formare şi creştere de germeni $(-\overline{r}) = k \cdot c^n_{HCl[]g} \cdot \tau^{-m}$	$\frac{\rho^* R}{3} \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot c^n_{HCl} \cdot \tau^{-m}$	$\ln[-\ln(1-\eta)] = \ln K^* + (1-m)\ln\tau$ pentru: $n = 1/3$
5	Combinat transfer—transformare $(-\overline{r}) = K^*_{CHCl[]g}$ pentru: $n = 1$ $(K^*)^{-1} = K^{-1}_{T\,HCl} + k^{-1}$	$\frac{\rho^* R}{3} \cdot \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = \frac{1}{2} \cdot K^* \cdot c_{HCl}$ pentru: $n = 1$	$\tau = \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho^* R}{K^* c_{HCl}} [1 - (1-\eta)^{1/3}]$ pentru: $n = 1$

face prin difuzie Fick, iar ecuaţia cinetică a reacţiei chimice s-a stabilit conform cineticii formale, considerînd ordinul de reacţie „n", variabil. Modelele macrocinetice posibile sînt prezentate în tabelul 1.

Presupunînd că procesele se desfăşoară într-un element macrostructural al masei de reacţie, format din granula de carbonat de calciu înconjurată de faza gazoasă ce conţine reactanţii şi produşii gazoşi, s-a definit viteza procesului prin relaţia:

$$(-r\,CaCO_3) = \frac{dn\,CaCO_3}{Vmr \cdot d\tau} \qquad (1)$$

În condiţiile unei granule compacte, fapt constatat atît în cazul calcarului cît şi a carbonatului de calciu precipitat, procesul se va desfăşura pe suprafaţa miezului nereacţionat, viteza procesului putînd fi definită prin relaţia:

$$(-\overline{r}\,CaCO_3) = -\frac{dn\,CaCO_3}{S \cdot d\tau} \qquad (2)$$

Pentru o granulă sferică, luînd ca mărime variabilă gradul de transformare sau raza ($r = R\,(1-\eta)^{1/3}$), relaţia (2) se poate scrie:

$$\rho^* \frac{dr}{d\tau} = (-\overline{r}\,CaCO_3) \qquad (3)$$

respectiv:

$$\frac{R}{3} \rho^* \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = (-\overline{r}\,CaCO_3) \qquad (4)$$

ceea ce reprezintă modelul granulei cu miez nereacţionat. Utilizînd relaţia (4), pe baza modelelor macrocinetice prezentate în tabelul 1, s-au stabilit modelele matematice ale procesului care se desfăşoară într-un element macrostructural, modele înscrise în tabelul 1.

De asemenea, s-au stabilit şi modelele matematice bazate pe modelul macrocinetic al reacţiei pentru diferite valori ale ordinului de reacţie, în raport cu reactantul, acidul clorhidric gazos, înscrise în tabelul 2.

Modelele matematice diferenţiale şi integrale obţinute pe baza modelării macrocinetice a procesului sînt similare cu modelele obţinute de alţi autori [3, 5—7], prin alte metode mai laborioase, pentru descrierea unor procese similare (tabelul 3).

Partea experimentală

Procesul de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu s-a studiat în domeniul de temperaturi cuprins între 523 şi 773 K, folosind particule de clorură de amoniu, cu diametrul mediu cuprins între 0,315, şi 0,565 mm şi particule de carbonat de calciu, cu diametrul mediu cuprins între 0,085 şi 0,565 mm, cu sau fără exces de clorură de amoniu. Rezultatele experimentale obţinute au scos în evidenţă diferenţe semnificative între comportarea calcarului şi a carbonatului de calciu precipitat, fapt ce impune verificarea modelelor matematice diferenţiat, în funcţie de sortul de carbonat cercetat. Evoluţia cantitativă a procesului s-a urmărit prin dozarea complexonometrică a calciului solubil.

Tabelul 2

MODELELE MATEMATICE BAZATE PE MODELUL MACROCINETIC REACȚIE

Nr. crt.	n	FORMA ECUAȚIEI diferențială	FORMA ECUAȚIEI integrată	Observații
1	$-\frac{2}{3}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = K_G$	$\tau = K^* \eta$	
2	0	$\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\, d\tau} = k$	$\tau = \frac{K^*}{3}[1-(1-\eta)^{1/3}]$	viteză constantă
3	$\frac{1}{3}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)$	$\tau = K^*[-\ln(1-\eta)]$	viteză variabilă
4	$\frac{2}{3}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^{4/3}$	$\tau = K^*\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1\right]$	viteză variabilă
5	$\frac{4}{3}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^2$	$\tau = K^*\left[\frac{1}{1-\eta} - 1\right]$	viteză variabilă
6	$\frac{1}{6}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^{1/2}$	$\tau = 2K^*[1-(1-\eta)^{1/2}]$	viteză variabilă
7	$\frac{1}{12}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^{3/4}$	$\tau = 4K^* \cdot [1-(1-\eta)^{1/4}]$	viteză variabilă
8	$\frac{5}{3}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^{7/3}$	$\tau = \frac{3}{4} \cdot K^* \cdot \left[\frac{1}{(1-\eta)^{4/3}} - 1\right]$	viteză variabilă
9	2	$\frac{d\eta}{d\tau} = k(1-\eta)^{8/3}$	$\tau = \frac{3}{5} \cdot K^* \cdot \left[\frac{1}{(1-\eta)^{5/3}} - 1\right]$	viteză variabilă

Tabelul 3

MODELELE MATEMATICE UTILIZATE PENTRU DESCRIEREA PROCESELOR SIMILARE

Nr. crt.	FORMA ECUAȚIILOR diferențială		Nr. crt.	FORMA ECUAȚIILOR integrată	
1	$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot \eta \cdot (1-\eta)$	[7]	1	$\tau = K^* \cdot \eta$	[6, 7]
			2	$\tau = K^* \cdot \eta^2$	[6, 7]
2	$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot \eta^{2/3}$	[7]	3	$\tau = K^* \cdot \ln \frac{\eta}{1-\eta}$	[7]
3	$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot (a-\eta)^{2/3}$	[6, 7]	4	$\tau = K^* \cdot [1-(1-\eta)^{1/2}]$	]7]
			5	$\tau = K^* \cdot \eta^{1/n}$; $n = 1, 2, 3, 4,$	[6]
4	$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot \eta^{2/3} \cdot (1-\eta)$	[7]	6	$\tau = K^* \cdot [1-(1-\eta)^{1/3}]$	[3, 5–7]
			7	$\tau = K^* \cdot \ln \eta$	[6]
5	$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot (1-\eta)^{1/2}$	[7]	8	$\tau = K^* \cdot [-\ln(1-\eta)]$	[6, 7]
			9	$\tau = K^* \cdot [-\ln(1-\eta)^{2/3}]$	[6, 7]
6	$\frac{d\eta}{d\tau} = A \cdot K^n \cdot D^{-n} \cdot c^n_{NH_4Cl}$	[4]	10	$\tau = K^* \cdot [-\ln(1-\eta)^{1/n}]$; $n = 2, 3, 4,$	[6, 7]
			11	$\tau = \tau_0 + K^* \cdot \eta^{1/3}$	[5]
			12	$\tau = K^*\left[\frac{1}{1-\eta} - 1\right]$	[6, 7]
			13	$\tau = \tau_0 + K^*_S \cdot [1-(1-\beta)^{1/3}]$; $\beta = \eta - \eta_0$; $\eta = \eta_0$ la $\tau = \tau_0$	[5]

Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale obținute s-au prelucrat în scopul stabilirii modelului matematic care descrie desfășurarea reală a procesului. Pentru toate cazurile, s-a apelat la metoda grafică reprezentînd ecuațiile liniarizate ale modelelor din tabelele 1, 2 și 3.

În cazul calcarului, datele experimentale verifică cel mai bine modelul macrocinetic de formare și creștere de germeni, descris de ecuația integrală:

$$\ln[-\ln(1-\eta)] = \ln k^* + (1-m)\ln\tau \qquad (5)$$

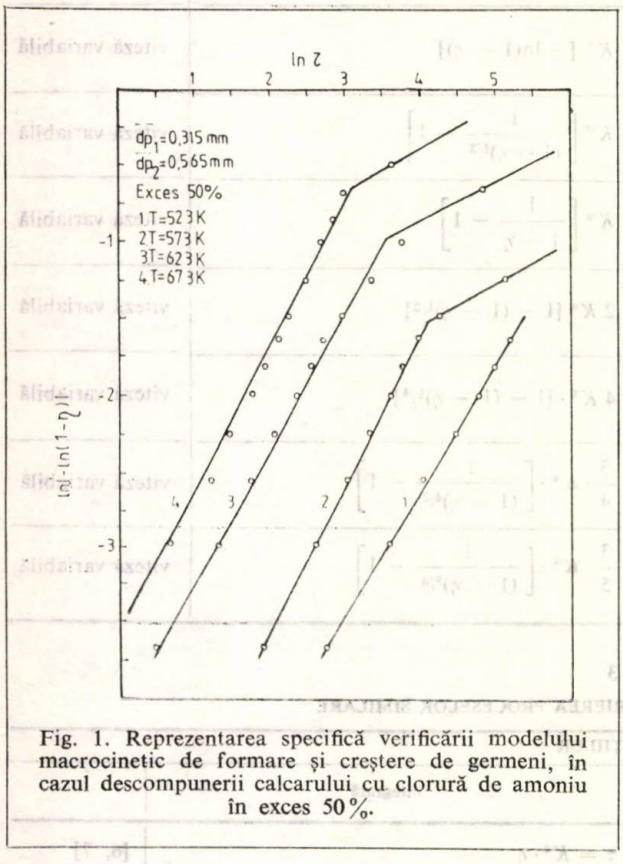


Fig. 1. Reprezentarea specifică verificării modelului macrocinetic de formare și creștere de germeni, în cazul descompunerii calcarului cu clorură de amoniu în exces 50%.

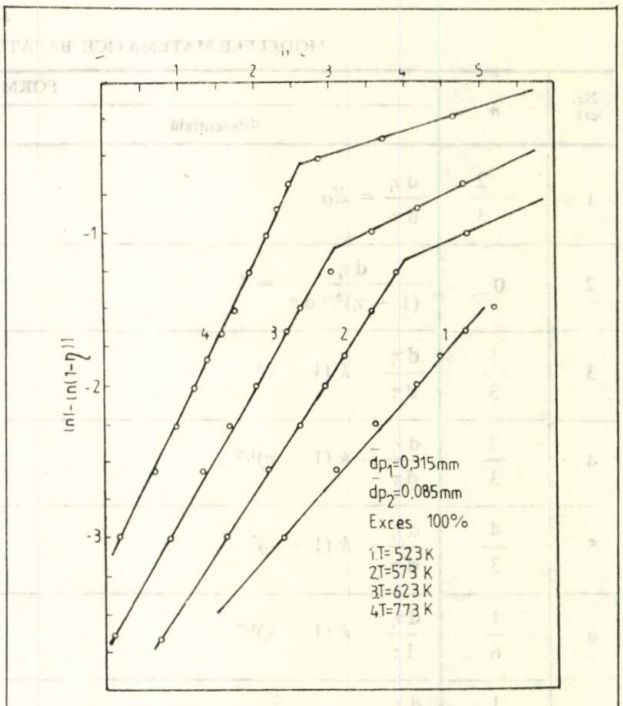


Fig. 2. Reprezentarea specifică verificării modelului macrocinetic de formare și creștere de germeni, în cazul descompunerii calcarului cu clorură de amoniu în exces 100%.

După cum se poate vedea din figurile 1 și 2, în care s-a reprezentat dependența $\ln[-\ln(1-\eta)]$, în funcție de $\ln\tau$, la temperatura de 523 K, ecuația (5) se verifică pentru întreg domeniul de variație a gradului de transformare, iar pentru temperaturi mai mari, apar două domenii distincte. Din ordonata la origine și din panta dreptelor, s-au calculat, pentru ambele domenii, valorile constantei k^* și ale factorului exponențial $n = 1 - m$ pentru cazul descompunerii carbonatului de calciu cu clorură de amoniu, în diferite condiții, date prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

VARIAȚIA CONSTANTEI, K*, ȘI A FACTORULUI EXPONENȚIAL LA DIFERITE VALORI ALE TEMPERATURII ȘI A CONDIȚIILOR DE LUCRU

Condiții experimentale	T, K	Domeniul 1		Domeniul 2	
		n	k*	n	k^*
Fără exces	773	0,9523	0,0268	0,357	0,1561
$\overline{dp_1} = 0{,}315$ mm	673	1,041	0,01076	—	—
$\overline{dp_2} = 0{,}225$ mm	623	1,0	0,003966	0,25	0,02486
Exces 50%	673	1,03	0,025123	0,25	0,2466
$\overline{dp_1} = 0{,}315$ mm	623	1,00	0,013568	0,25	0,1553
$\overline{dp_2} = 0{,}565$ mm	573	0,98	0,003891	0,25	0,078
	523	0,9547	0,002334	—	—
Exces 100%	773	0,9756	0,043	0,227	0,39887
$\overline{dp_1} = 0{,}315$ mm	623	0,851	0,0246	0,238	0,16083
$\overline{dp_2} = 0{,}085$ mm	573	0,755	0,0151	0,222	0,128
	523	0,750	0,0135	—	—

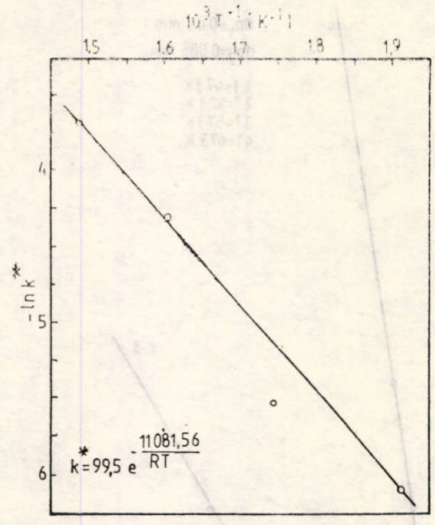


Fig. 3. Dependența Arrhenius pentru zona I.

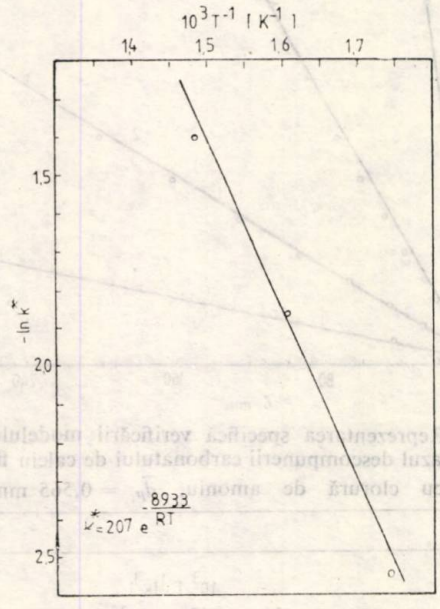


Fig. 4. Dependența Arrhenius pentru zona a II-a.

Reprezentîndu-se grafic dependența ln $k^* - T^{-1}$ a datelor din tabelul 4, pentru cele două domenii (fig. 3 și 4), s-au stabilit ecuațiile $k^* = f(T)$, prezentate în continuare.

În domeniul 1:

$$k^* = 75{,}04\, e^{-12190/RT} \tag{6}$$

pentru $dp_1 = 0{,}315$ mm și $\overline{dp}_2 = 0{,}225$ mm

$$k^* = 99{,}5 \cdot e^{-11081{,}56/RT} \tag{7}$$

pentru $\overline{dp}_1 = 0{,}315$ mm și $\overline{dp}_2 = 0{,}565$ mm.

În domeniul 2:

$$k^* = 10{,}88 \cdot e^{-51229/RT} \tag{8}$$

pentru $\overline{dp}_1 = 0{,}315$ mm și $\overline{dp}_2 = 0{,}565$ mm

și:

$$k^* = 207 \cdot e^{-8933/RT} \tag{9}$$

pentru $\overline{dp}_1 = 0{,}315$ mm și $\overline{dp}_2 = 0{,}085$

Valorile energiei de activare arată că, în domeniul 1, procesul se desfășoară după un mecanism de transformare, $E = 11 \cdot 081{,}5 - 12190$ cal/mol, iar în domeniul 2, după un mecanism combinat de transfer acid clorhidric prin crustă — transformare, predominantă fiind transformarea.

În limita erorilor experimentale, se poate considera că, în domeniul 1, factorul exponențial n are valoarea practic egală cu unitatea, iar în domeniul 2, valoarea medie a acestuia este de 0,25. În aceste condiții, modelele matematice pentru cele două domenii sînt:

$$\eta = 1 - e^{-k^* \tau} \tag{10}$$

și:

$$\eta = 1 - e^{-k^* \sqrt[4]{\tau}} \tag{11}$$

Figurile 5—7 arată că, spre deosebire de calcar, în cazul carbonatului de calciu precipitat, datele experimentale verifică satisfăcător modelul macrocinetic de reacție, descris de relațiile:

$$\tau = k^* \left[\frac{1}{(1-\eta)^{5/3}} - 1 \right] \tag{12}$$

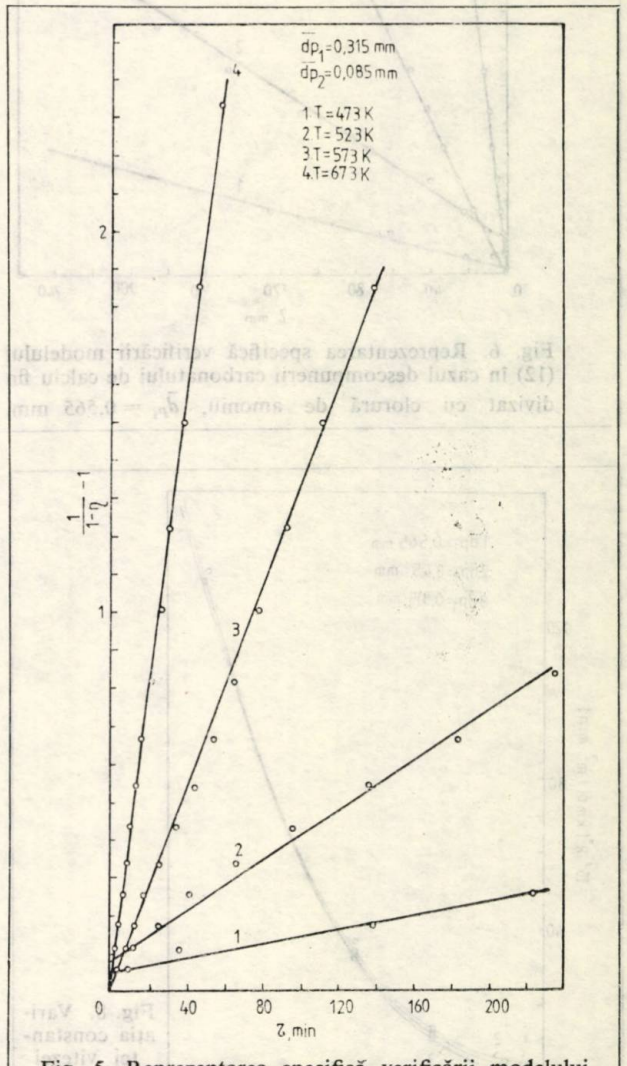


Fig. 5. Reprezentarea specifică verificării modelului (12), în cazul descompunerii carbonatului de calciu fin divizat cu clorură de amoniu, $\overline{d}_{p_1} = 0{,}315$ mm.

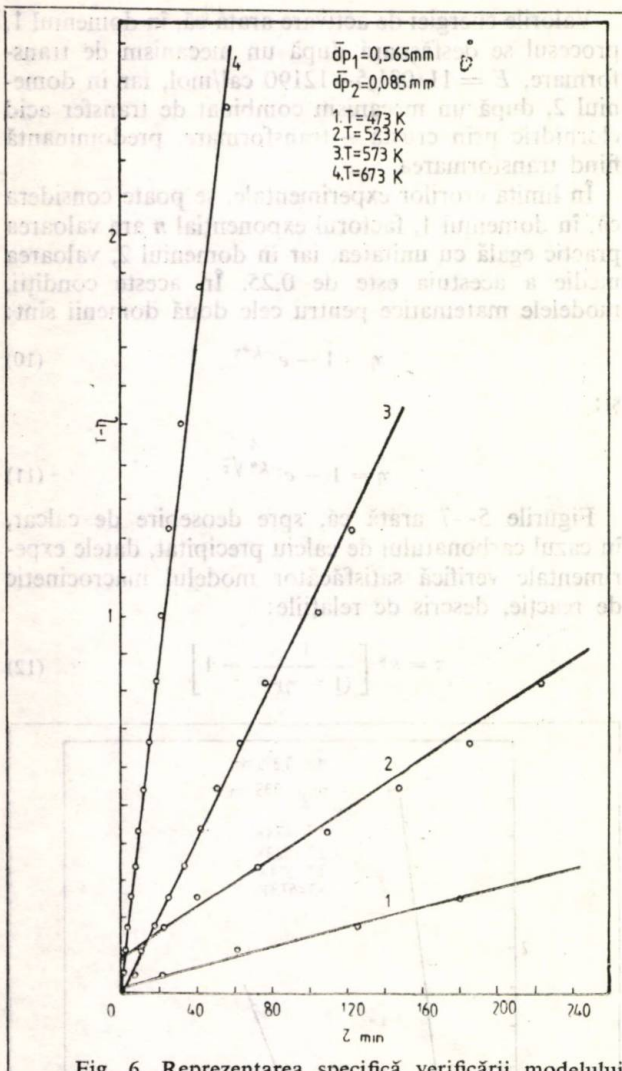


Fig. 6. Reprezentarea specifică verificării modelului (12) în cazul descompunerii carbonatului de calciu fin divizat cu clorură de amoniu, $\bar{d}_{p_1} = 0{,}565$ mm.

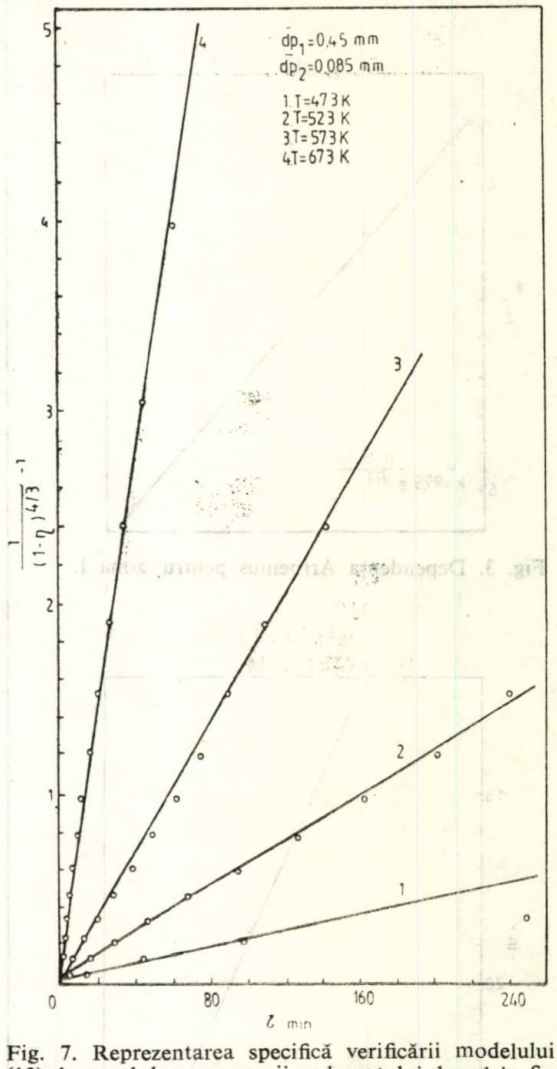


Fig. 7. Reprezentarea specifică verificării modelului (13), în cazul descompunerii carbonatului de calciu fin divizat cu clorură de amoniu, $\bar{d}_{p_1} = 0{,}565$ mm.

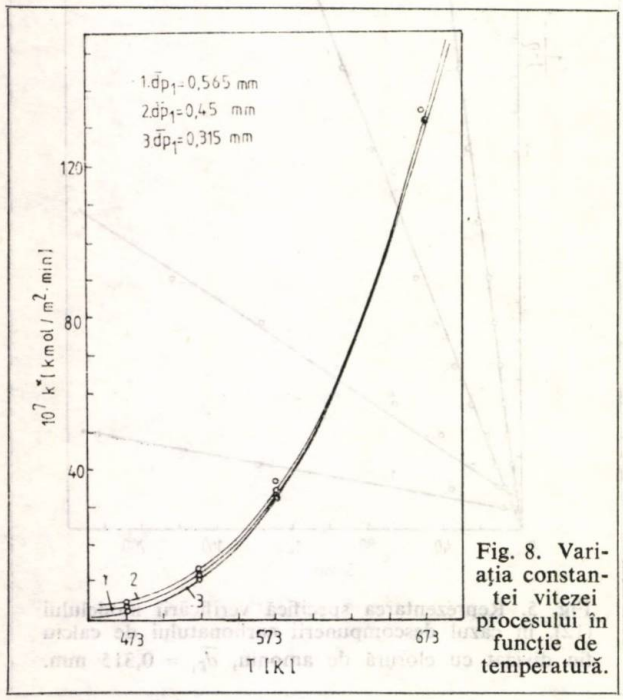


Fig. 8. Variația constantei vitezei procesului în funcție de temperatură.

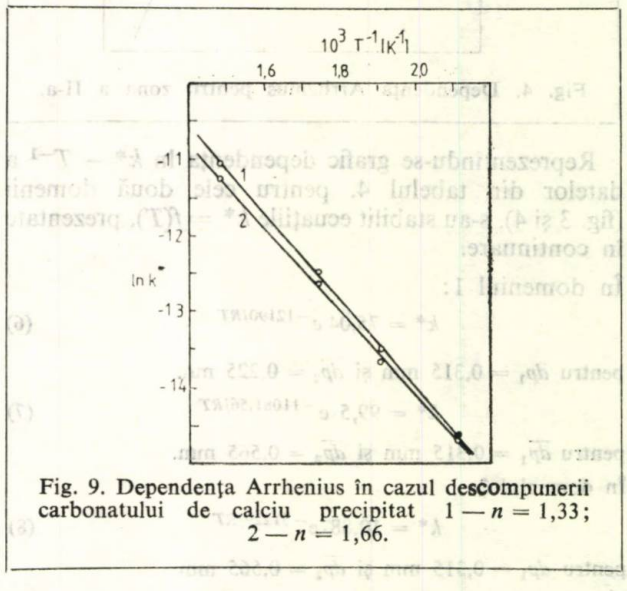


Fig. 9. Dependența Arrhenius în cazul descompunerii carbonatului de calciu precipitat 1 — $n = 1{,}33$; 2 — $n = 1{,}66$.

și:

$$\tau = k^* \left[\frac{1}{(1-\eta)^{4/3}} - 1 \right] \qquad (13)$$

indiferent de temperatură şi de dimensiunile particulelor de solid.

Valorile constantei vitezei procesului, determinate pe cale grafică din figurile 5—7, pentru cele trei valori ale diametrului particulelor de clorură de amoniu, reprezentate în funcţie de temperatură în figura 8, arată că mărimea particulelor acestui reactant solid prezintă o influenţă nesemnificativă asupra vitezei procesului global, mici diferenţe apărînd numai în domeniul temperaturilor joase. Avînd în vedere acest fapt, pentru ambele valori ale ordinului de reacţie, s-a calculat valoarea medie a constantei la diferite temperaturi.

Pe baza dependenţelor ln $k^* - T^{-1}$ pentru cele două ordine parţiale de reacţie, prezentate grafic în figura 9, s-a găsit că la $n = 1{,}66$, $E = 45733$ J·mol^{-1}, iar la $n = 1{,}33$, $E = 47916$, 5 J·mol^{-1}. Valorile energiei de activare arată că procesul se desfăşoară după mecanismul macrocinetic (13), cu ordinul parţial „n" cuprins între 1,33 şi 1,66, fapt ce este într-o bună concordanţă cu datele lui S e l u d k o [1], care a obţinut pentru n valoarea de 1,43—1,53.

Concluzii

Datele experimentale directe obţinute în urma cercetării procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu, folosite în scopul modelării procesului real, au scos în evidenţă comportări diferite ale calcarului şi carbonatului de calciu precipitat, oglindite şi prin forma ecuaţiilor obţinute. În cazul calcarului, pentru fiecare valoare a temperaturii, în funcţie de gradul de transformare, procesul prezintă două domenii distincte, caracterizate prin constante diferite ale aceluiaşi model matematic, $\eta = 1 - e^{k^*\tau}$ la valori mici ale gradului de transformare şi $\eta = 1 - e^{k^*\sqrt[4]{\tau}}$ la valori mari ale acestuia, iar în cazul carbonatului de calciu precipitat, procesul real este descris satisfăcător de un model matematic bazat pe modelul macrocinetic de transformare, respectiv, de reacţia chimică, cu ordinul parţial cuprins între 1,33 şi 1,66.

Bibliografie

1. SZÉP, A., CALISTRU, C., IFRIM, L., MIHĂILĂ, G. şi DRELCIUC, G., Rev. Chim. Bucureşti, 37, nr. 1, 1986, p.
2. MIHĂILA, G., SZÉP, A., CALISTRU, C. şi IFRIM, L., J. Chim. Inst. Chem. Eng., 14, nr. 4, 1983.
3. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., „Tehnologia substanţelor anorganice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
4. SELUDKO, M. K., CERNIKOV, A. I., şi ZILIAEVA, T, A., Zhur. priklad. Khim., 29, nr. 5, 1956, p. 708.
5. BORHAM, B. M. şi OLSON, F. A., J. Thermal Anal., 19, nr. 1, 1980, p. 11.
6. PYSIAK, J. şi PACEWSKA, B., J. Thermal Anal., 19, nr. 1, 1980, p. 89.
7. PAVLICENKO, M. M., „Gheteroghenie himiceskie reacţii", Minsk, U.R.S.S. 1961.

Intrat în redacţie: 23.VII.1984

Notaţii

$\overline{dp_1}$	— diametrul mediu al particulelor de clorură de amoniu, mm
$\overline{dp_2}$	— diametrul mediu al particulelor de carbonat de calciu, respectiv, calcar, mm
$(-r)$	— viteza procesului de transformare
S	— suprafaţa de reacţie, m^2
n_{CaCO_3}	— numărul de moli de carbonat de calciu, moli
ρ^*	— densitatea molară a solidului, kmol·m^{-3}
R	— raza medie iniţială a granulei, mm
τ	— durata de consum a granulei, min
k^*	— constanta vitezei procesului
E	— energia de activare, J·mol^{-1}
$k_{T_{HCl[]g(cr)}}$	— constanta de transfer a acidului clorhidric prin faza gazoasă, respectiv, crustă
$C_{HCl[]g}$	— concentraţia acidului clorhidric în faza gazoasă, mol·m^{-3}
D_{HCl}	— coeficientul de difuzie a acidului clorhidric prin crustă de solid, m^{2}s^{-1}
Vmr	— volumul masei de reacţie, m^3
η	— gradul de transformare a carbonatului de calciu
r	— raza granulei la un moment dat, m

brevete

ADITIV PENTRU MOTORINE
Brevet R.S.R. nr. 86332

Invenţia se referă la un aditiv pentru motorine cu proprietăţi de inhibitor de coroziune şi detergenţă.

Aditivul conform invenţiei este constituit dintr-o soluţie formată din: 15—45% volum hidrazină; 20—30% volum alcool etilic; 20—40% volum alcooli C-12 şi 10—25% volum toluen.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— înlăturarea sau reducerea coroziunii la părţile componente ale motoarelor Diesel, în contact cu motorina aditivată;

— reducerea uzurii motoarelor Diesel;

— reducerea depunerilor în motoarele Diesel, pe carburator şi pe sistemul de pompare a motorinei datorită efectului detergent al hidrazinei;

— reducerea consumului de carburant cu 1—3% datorită mişcării depunerilor pe motor;

— reducerea emisiilor poluante cu 1—3% datorită arderii în motor a alcoolului etilic, hidrazinei şi alcoolilor C-12, alcoolii şi hidrazina micşorînd emisiile poluante.

Dosar nr.: 109787 Int. Cl.^{3}: C10/04/C10M1/48
Data înregistrării: 20.01.1983 Titular: Centrala pentru
Data publicării: 30.03.1985 Desfacerea Produselor Petroliere „PECO", Bucureşti

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial.

III. Aplicarea modelului de dispersie la curgerea solidelor

C.Z.: 66.096.5

Procesele fizice sau chimice realizabile în fluidizatorul continuu cu contact diferențial sînt puternic dependente de timpul de contact interfazic. Timpul de contact depinde de distribuția vîrstelor particulelor. În vederea obținerii unor informații cantitative asupra acestui parametru, s-a conceput o metodă originală, bazată pe tehnica impuls—răspuns. Datele experimentale au fost culese în paralel pe rigola pneumatică și în coloanele de fluidizare cu contact diferențial, care au permis observarea influenței unghiului de înclinație a spirelor — variabil pe direcția radială a acestora. Ele au fost prelucrate, apoi, cu ajutorul modelului de dispersie, în scopul aprecierii curgerii reale a solidelor prin utilaj.

The physical or chemical processes that can be carried out in the continuous fluidizer with differential contact are very much dependent on the interphasic contact time. The contact time depends on the distribution of the particles age. An original method was elaborated based on the impulse-response technique with a view to obtain quantitative information on this parameter. The experimental data were collected in parallel on the airslide and in the fludization columns with differential contact, which allowed the observation of the inclination angle of the coils, variable on their radial direction. Then they were processed by means of the dispersion model in order to estimate the real flow of solids through the equipment.

Физические или химические процессы, осуществляемые в непрерывном флюидизаторе с дифференциальным контактом сильно зависят от времени межфазного контактирования. Время контактирования зависит от распределения возрастов частиц. Для того чтобы получить количественные информации об этом параметре разработан оригинальный метод, основанный на технике импульс-ответ. Экспериментальные данные снимались параллельно на пневматической канавке и в колоннах флюидизации с дифференциальным контактом которые позволили наблюдать за влиянием угла наклона витков — переменного по их радиальному направлению. Данные обрабатывались затем с помощью модели дисперсии с целью оценки реального течения твердых тел через аппарат.

Modelul de dispersie are la bază analogia dintre amestecarea care apare în curgerea reală și procesele de difuziune. Abaterea de la curgerea cu deplasare totală se poate datora difuziunii sau convecției, ducînd la curgerea dispersată [1].

Dispersia este caracterizată de coeficientul de dispersie D, (parametrul modelului) care poate fi longitudinal (axial), D_L și radial, D_R. Măsura dispersiei este dată de grupul adimensional:

$$D_L/v_s \cdot l \qquad (1)$$

numit și criteriul de dispersie al recipientului [2].

Proporția în care se produce amestecarea este de obicei stabilită prin măsurarea distribuției timpului de staționare (R.T.D.); la un D_L mare ($D_L \to \infty$) este o curgere cu amestecare perfectă (un timp de staționare mare), pe cînd la un $D_L = 0$, este o curgere cu deplasare totală [3—9].

Partea experimentală. Modul de calcul

Pentru a verifica valabilitatea modelului de dispersie la curgerea reală a solidului prin rigola auxiliară[10] și prin coloanele de fluidizare cu contact diferențial [11], se pleacă de la relația formulată de Levenspiel [12]:

$$E_{(\theta)} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\text{Pé}}{\theta}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{-\text{Pé}\,(1-\theta)^2}{4\theta}\right] \qquad (2)$$

în care:

Pé = criteriul Péclet, axial (parametrul modelului), definit de:

$$\text{Pé} = v_s \cdot l/D_L \qquad (3)$$

Ing. IOAN TODEA, Liceul de Chimie nr. 1 — Turda.
Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.

unde:

D_L este coeficientul de dispersie axial, m²/s;

v_s — viteza de deplasare a solidului, m/s;

l — lungimea drumului materialului, m.

Expresia (2) s-a transformat într-o relaţie polinomială de gradul I, astfel:

$$\underbrace{\ln [E_{(\theta)} \sqrt{\theta}]}_{Y} = \underbrace{\ln \left[\frac{1}{2}\frac{\text{Pé}}{\pi}\right]}_{A} - \underbrace{\left[\frac{\text{Pé}}{4}\right]}_{B} \underbrace{\frac{(1-\theta)^2}{\theta}}_{X} \qquad (4\,a)$$

adică:

$$Y = A - BX \qquad (4b)$$

În scopul rezolvării ecuaţiei (4a,b) se pleacă de la rezultatele experimentale privind distribuţia timpului de staţionare a fazei solide, realizate prin tehnica impuls — răspuns utilizînd trasori.

Folosind datele experimentale s-au calculat mărimile: $\bar{t}$, θ, $E_{(\theta)}$, $E_{(t)}$, pentru diferite condiţii de lucru [13].

Valorile $E_{(\theta)}$ şi θ calculate din datele experimentale au fost substituite în expresia (4), găsindu-se astfel coeficienţii A şi B, din care s-a dedus numărul **Pé**.

În tabelele 1 şi 2 se prezintă mărimile determinate ce sînt necesare rezolvării ecuaţiei (4) pentru cîteva cazuri particulare.

Prelucrînd pe calculator cîte un set de date experimentale în cazul fiecărui material experimentat, s-au obţinut valorile numărului Pé. Valorile determinate au fost introduse în relaţia (2), după care dependenţa $E_{(\theta)} - f_{(\theta)}$ s-a reprezentat grafic în aceeaşi diagramă cu curba experimentală, putîndu-se analiza comparativ.

Pentru experimentări, s-au utilizat materiale solide foarte diferite ca formă, dimensiuni şi densitate, pentru a obţine unele concluzii generalizatoare; s-au folosit: nisip de patru granulaţii, granule de polietilenă şi particule de electrocorindon (tabelul 3).

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ŞI MĂRIMI CALCULATE ÎN RIGOLĂ

Parametrii de lucru	t, s	c	$E_{(t)} = \frac{c}{\Sigma c\,\Delta t}$	$\theta = t/\bar{t}$	$E_{(\theta)} = \bar{t} \cdot E_{(t)}$	$\bar{t} = \frac{\Sigma t \cdot c}{\Sigma c}$ (s)	Pé
Nisip $\alpha = 3{,}1°$ $d_p = 0{,}315$ mm $Q_a = 128$ m³/h $v_a = 0{,}488$ m/s $Q_s = 17$ kg/h	0	0	0	0	0	0	0
	30	22,2	0,0032	0,46	0,208		
	60	59,8	0,0194	0,923	1,261		
	90	1,18	0,00383	1,38	0,2489	65	7,52
	120	3,2	0,00103	1,846	0,0669		
	150	3,1	0,0010	2,307	0,065		
	180	2,6	0,00084	2,769	0,0546		
Polietilena $\alpha = 14{,}1°$ $\bar{d}_p = 3{,}5$ mm $Q_a = 164$ m³/h $Q_s = 13$ kg/h	10	16	0,0065	0,435	0,15		
	20	187	0,0763	0,87	1,755		
	30	38	0,0155	1,3	0,357		
	40	10	0,00408	1,74	0,094	23	15,7
	50	3	0,00122	2,174	0,028		
	60	1	0,000408	2,608	0,0094		
Electrocorindon $\alpha = 24°$ $\bar{d}_p = 1{,}6$ mm $Q_a = 215$ m³/h $Q_s = 38$ kg/h	5	3	0,00256	0,323	0,0397		
	10	74	0,0632	0,645	0,98		
	15	69	0,0589	0,97	0,914		
	20	79	0,0675	1,29	1,046	15,5	31
	25	5	0,00427	1,613	0,0662		
	30	4	0,000342	1,935	0,053		

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE ŞI MĂRIMI CALCULATE ÎN COLOANE

Parametrii de lucru	t, min	c	$E_{(t)} = \frac{\Sigma c}{\Sigma c \Delta t}$	$\theta = t/\bar{t}$	$E_{(\theta)} = \bar{t} \cdot E_{(t)}$	$\bar{t} = \frac{\Sigma t \cdot c}{\Sigma c}$, min	Pé
Nisip $p_1 = 100$ mm $d_p = 0{,}315$ mm $Q_a = 142$ m³/h $Q_s = 29$ kg/h	0,5	0	0	0	0		
	1,0	1,8	0,382	0,497	0,764		
	1,5	2,3	0,48	0,716	0,96		
	2,0	1,3	0,276	0,995	0,552		
	2,5	0,6	0,127	1,24	0,254		
	3,0	0,6	0,127	1,49	0,254	2,01	7,9
	3,5	0,4	0,085	1,74	0,170		
	4,0	0,2	0,0425	1,99	0,085		
	4,5	0,2	0,0425	2,2	0,085		
	5,0	0,1	0,0212	2,48	0,042		
Nisip $p_2 = 70$ mm $d_p = 0{,}315$ mm $Q_a = 154$ m³/h $Q_s = 6$ kg/h	1,0	0	0	0	0		
	2,0	11,6	0,078	0,43	0,36		
	3,0	36,0	0,243	0,64	1,13		
	4,0	25,1	0,16	0,86	0,74		
	5,0	20,2	0,136	1,07	0,63	4,66	6,84
	6,0	13,8	0,093	1,28	0,43		
	7,0	21,3	0,14	1,5	0,65		
	8,0	9,7	0,065	1,71	0,30		
Nisip $p_3 = 40$ mm $d_p = 0{,}315$ mm $Q_a = 164$ m³/h $Q_s = 17$ kg/h	1,0	28,0	0,0437	0,147	0,29		
	2,0	32,6	0,0497	0,294	0,338		
	3,0	36,0	0,055	0,44	0,374		
	4,0	40,8	0,0623	0,588	0,423		
	5,0	71,8	0,1096	0,735	0,745		
	6,0	90,6	0,138	0,882	0,938		
	7,0	99,8	0,152	1,029	1,0336	6,8	5,0
	8,0	70,2	0,107	1,176	0,7276		
	9,0	57,0	0,087	1,32	0,59		
	10,0	49,0	0,0748	1,47	0,508		
	11,0	42,0	0,064	1,614	0,435		
	12,0	37,2	0,057	1,764	0,387		

Tabelul 3

COEFICIENTUL DE DISPERSIE AXIALĂ ŞI CRITERIUL DE DISPERSIE ÎN RIGOLĂ

Materialul	d_p, mm	ρ_s, kg/m³	$\bar{t}_1$, s	Pé	α, grd	D_L, m²/s	$\frac{D_L}{v_s \cdot l} = \frac{1}{Pé}$
Nisip	0,16—0,40	2 700	65	7,52	3,1	0,001925	0,133
			34	9,7	5,5	0,00285	0,103
Polietilenă	3,5	925	19	15,7	14,1	0,0031	0,0637
			8	10,0	24,0	0,01176	0,1
Electrocorindon	1,6	4 000	25	11,5	14,1	0,00327	0,087
			15	31,0	24,0	0,00202	0,032

Interpretarea rezultatelor

1. *Modelarea curgerii în rigolă*

În figurile 1—6 se dau curbele modelului de dispersie obţinute cu relaţia (4a) şi curbele reale pentru cîteva cazuri experimentate cu parametri diferiţi.

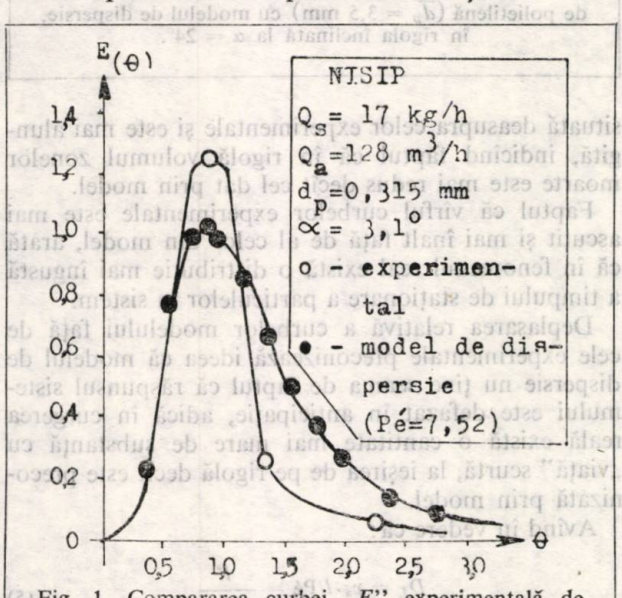


Fig. 1. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de nisip (d_p = 0,315 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la α = 3,1°.

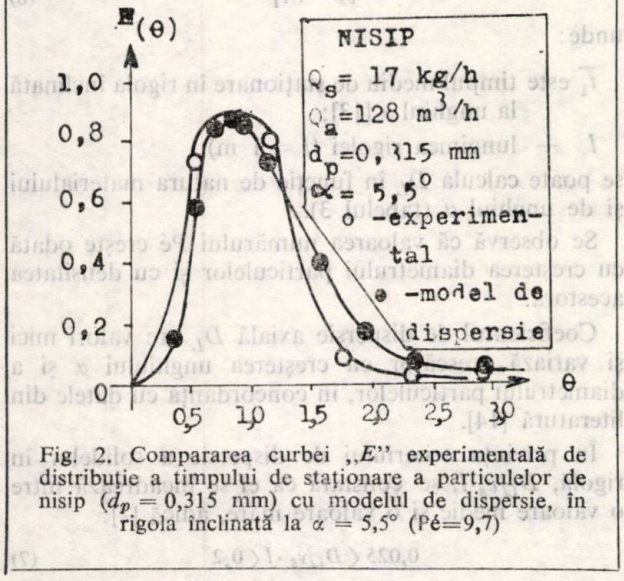


Fig. 2. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de nisip (d_p = 0,315 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la α = 5,5° (Pé=9,7)

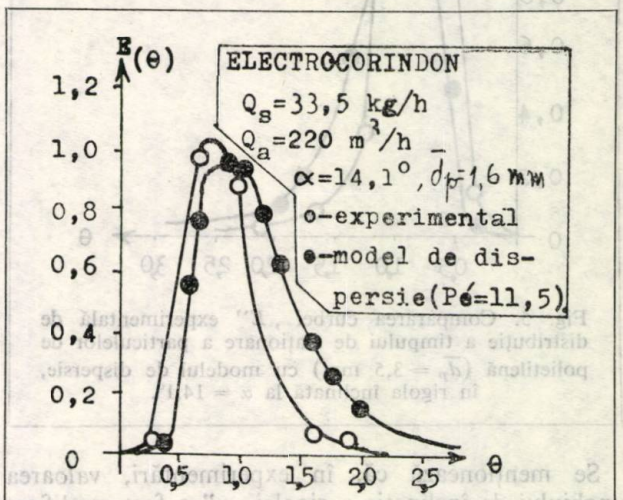


Fig. 3. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de electrocorindon ($\bar{d}_p$ = 1,6 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la α = 14,1°.

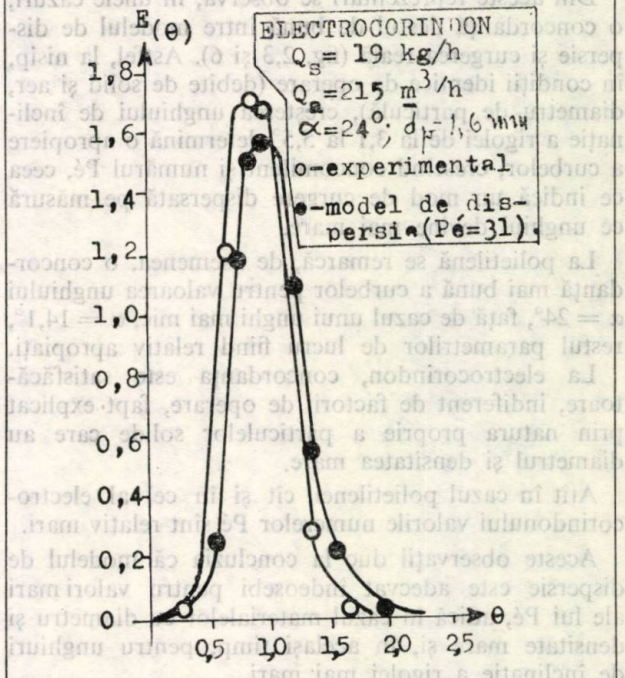


Fig. 4. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de electrocorindon ($\bar{d}_p$ = 1,6 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la α = 24°.

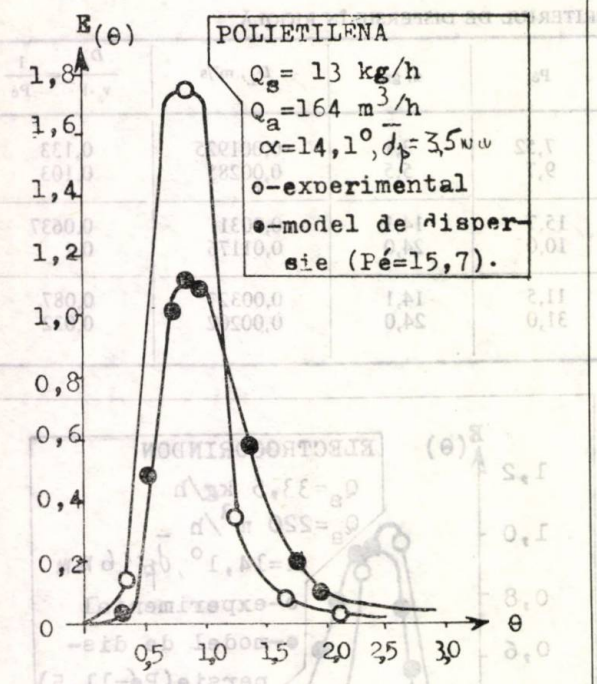


Fig. 5. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de polietilenă ($\overline{d_p}$ = 3,5 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la $\alpha = 14{,}1°$.

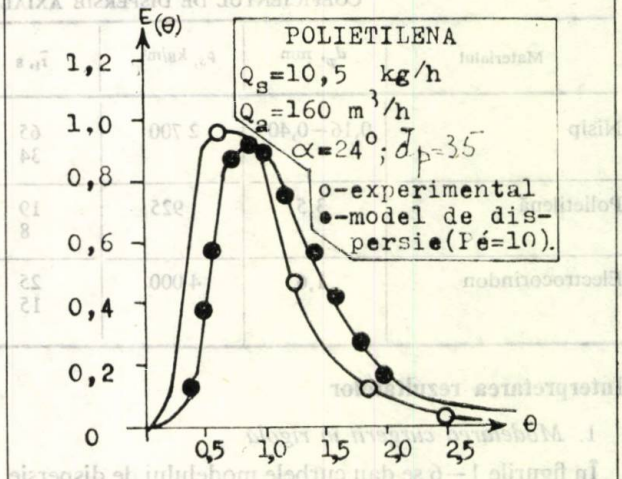


Fig. 6. Compararea curbei „E" experimentală de distribuţie a timpului de staţionare a particulelor de polietilenă ($\overline{d_p}$ = 3,5 mm) cu modelul de dispersie, în rigola înclinată la $\alpha = 24°$.

Se menţionează că, în experimentări, valoarea unghiului de înclinaţie a rigolei „α" a fost modificat în intervalul 3,1—32°, ceea ce corespunde limitelor extreme ale spirelor în cazul celor trei suprafeţe elicoidale studiate al căror pas este; $p_1 = 100$ mm, $p_2 = 70$ mm, $p_3 = 40$ mm.

Din aceste reprezentări se observă, în unele cazuri, o concordanţă destul de bună între modelul de dispersie şi curgerea reală (fig. 2,3 şi 6). Astfel, la nisip, în condiţii identice de operare (debite de solid şi aer, diametru de particulă), creşterea unghiului de înclinaţie a rigolei de la 3,1 la 5,5° determină o apropiere a curbelor, crescînd concomitent şi numărul Pé, ceea ce indică un mod de curgere dispersată pe măsură ce unghiul devine mai mare.

La polietilenă se remarcă, de asemenea, o concordanţă mai bună a curbelor pentru valoarea unghiului $\alpha = 24°$, faţă de cazul unui unghi mai mic, $\alpha = 14{,}1°$, restul parametrilor de lucru fiind relativ apropiaţi.

La electrocorindon, concordanţa este satisfăcătoare, indiferent de factorii de operare, fapt explicat prin natura proprie a particulelor solide care au diametrul şi densitatea mare.

Atît în cazul polietilenei, cît şi în cel al electrocorindonului valorile numerelor Pé sînt relativ mari.

Aceste observaţii duc la concluzia că modelul de dispersie este adecvat îndeosebi pentru valori mari ale lui Pé, adică în cazul materialelor cu diametru şi densitate mare şi, în acelaşi timp, pentru unghiuri de înclinaţie a rigolei mai mari.

Se constată că, în cea mai mare parte, curbele calculate după relaţia (4a) sînt situate mult sub curbele $E_{(\theta)}$ reale şi deplasate spre domeniul valorilor mai mari ale lui θ, iar „coada" curbelor modelului este situată deasupra celor experimentale şi este mai alungită, indicînd faptul că în rigolă volumul zonelor moarte este mai redus decît cel dat prin model.

Faptul că vîrful curbelor experimentale este mai ascuţit şi mai înalt faţă de al celor din model, arată că în fenomenul real există o distribuţie mai îngustă a timpului de staţionare a particulelor în sistem.

Deplasarea relativă a curbelor modelului faţă de cele experimentale preconizează ideea că modelul de dispersie nu ţine seama de faptul că răspunsul sistemului este defazat în anticipaţie, adică în curgerea reală există o cantitate mai mare de substanţă cu „viaţă" scurtă, la ieşirea de pe rigolă decît este preconizată prin model.

Avînd în vedere că:

$$D_L = v_s \cdot l/\text{Pé} = \frac{l^2}{\overline{t_1} \cdot \text{Pé}} \tag{5}$$

şi:

$$v_s = l/\overline{t_1} \tag{6}$$

unde:

$\overline{t_1}$ este timpul mediu de staţionare în rigola înclinată la unghiul α [13];

l — lungimea rigolei ($l = 1$ m),

se poate calcula D_L în funcţie de natura materialului şi de unghiul α (tabelul 3).

Se observă că valoarea numărului Pé creşte odată cu creşterea diametrului particulelor şi cu densitatea acestora.

Coeficientul de dispersie axială D_L are valori mici şi variază crescător cu creşterea unghiului α şi a diametrului particulelor, în concordanţă cu datele din literatură [14].

În privinţa criteriului de dispersie a solidelor în rigolă, $D_L/v_s \cdot l$, se constată că el se încadrează între o valoare medie şi o valoare mare, adică [2]:

$$0{,}025 < D_L/v_s \cdot l < 0{,}2 \tag{7}$$

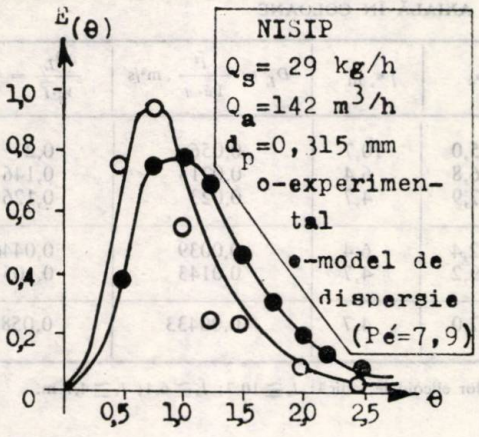


Fig. 7. Compararea curbei „E" experimentală de distribuție a timpului de staționare a particulelor de nisip ($d_p = 0{,}315$ mm) cu modelul de dispersie, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

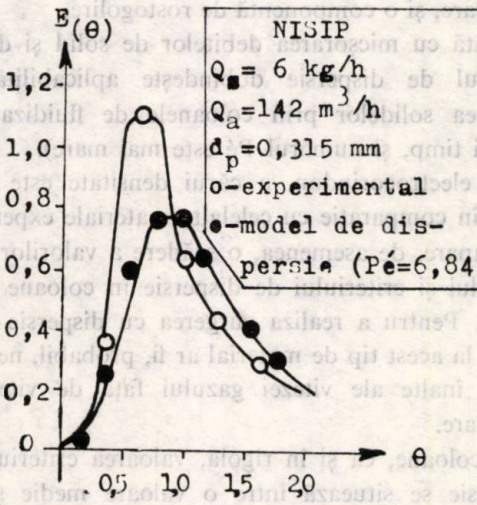


Fig. 8. Compararea curbei „E" experimentală de distribuție a timpului de staționare a particulelor de nisip ($d_p = 0{,}315$ mm) cu modelul de dispersie, în coloana cu $p_2 = 70$ mm.

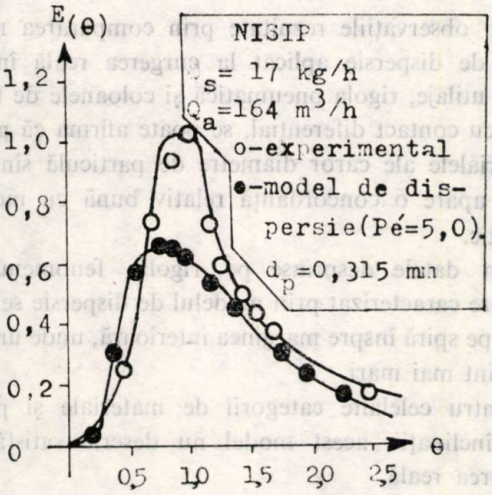


Fig. 9. Compararea curbei „E" experimentală de distribuție a timpului de staționare a particulelor de nisip ($d_p = 0{,}315$ mm) cu modelul de dispersie, în coloana cu $p_3 = 40$ mm.

2. *Modelarea curgerii în coloane*

Aplicînd un mod similar de lucru, s-au obținut valorile numărului Pé, s-au înlocuit în ecuația (4a) și s-au trasat curbele reale și cele ale modelului de dispersie, în aceeași diagramă, pentru coloanele cu suprafețele elicoidale ce diferă prin pas ($p_1 = 100$; $p_2 = 70$; $p_3 = 40$ mm) (fig. 7—11).

S-au calculat criteriul Pé, coeficientul de dispersie axială și criteriul de dispersie în funcție de natura materialului și de pasul spirei, pentru cîteva cazuri semnificative (din multele experimentări efectuate) ale căror valori se dau în tabelul 4.

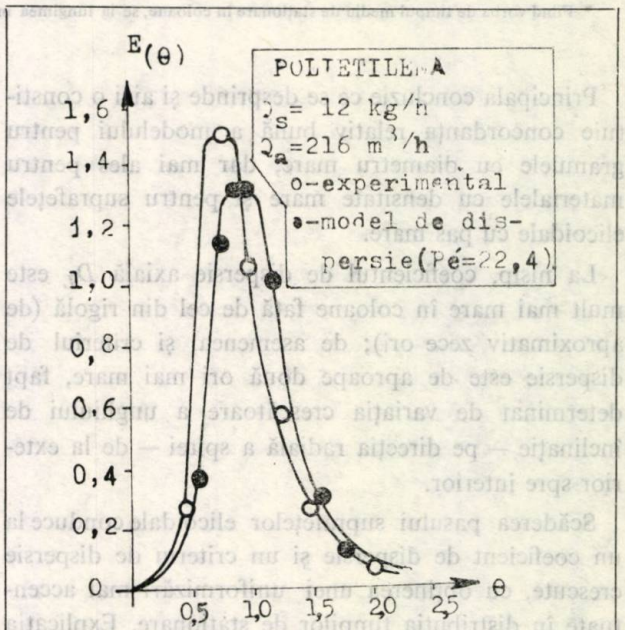


Fig. 10. Compararea curbei „E" experimentală de distribuție a timpului de staționare a particulelor de polietilenă ($\overline{d_p} = 3{,}5$ mm) cu modelul de dispersie, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

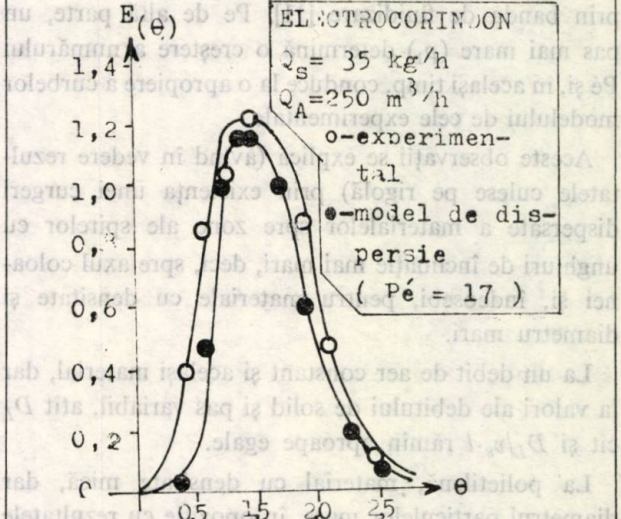


Fig. 11. Compararea curbei „E" experimentală de distribuție a timpului de staționare a particulelor de electrocorindon ($\overline{d_p} = 1{,}6$ mm), cu modelul de dispersie, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

Tabelul 4

COEFICIENTUL ŞI CRITERIUL DE DISPERSIE AXIALĂ ÎN COLOANE

Materialul	Pasul, mm	Q_a, m³/h	Q_s, kg/h	$\bar{t}$, min	Pé	$\bar{l}$ *, m	$D_L = \frac{\bar{l}^2}{\text{Pé} \cdot \bar{t}}$, m²/s	$\frac{D_L}{v_s \cdot \bar{l}} = \frac{1}{\text{Pé}}$
Nisip	40	164	17	6,8	5,0	10,7	0,056	0,2
	70	142	6	4,6	6,8	6,4	0,0213	0,146
	100	142	29	2,0	7,9	4,7	0,023	0,126
Polietilenă	70	216	12	7,8	22,4	6,4	0,0039	0,0446
	100	220	15	2,8	9,2	4,7	0,0143	0,105
Electrocorindon	100	250	35	5,0	17,0	4,7	0,00433	0,0588

* Fiind vorba de timpul mediu de staţionare în coloane, se ia lungimea medie a suprafeţelor elicoidale, adică: $\bar{l}_3 \cong 10,7$; $\bar{l}_2 \cong 6,4$; $\bar{l}_1 \cong 4,7$ m.

Principala concluzie ce se desprinde şi aici o constituie concordanţa relativ bună a modelului pentru granulele cu diametru mare, dar mai ales pentru materialele cu densitate mare şi pentru suprafeţele elicoidale cu pas mare.

La nisip, coeficientul de dispersie axială D_L este mult mai mare în coloane faţă de cel din rigolă (de aproximativ zece ori); de asemenea, şi criteriul de dispersie este de aproape două ori mai mare, fapt determinat de variaţia crescătoare a unghiului de înclinaţie — pe direcţia radială a spirei — de la exterior spre interior.

Scăderea pasului suprafeţelor elicoidale conduce la un coeficient de dispersie şi un criteriu de dispersie crescute, cu obţinerea unei uniformizări mai accentuate în distribuţia timpilor de staţionare. Explicaţia acestei uniformizări în curgere, cu scăderea pasului spirelor, rezidă din restrîngerea domeniului valorilor unghiurilor şi totodată a vitezelor de curgere a solidelor, pe lăţimea spirei, curgerea situîndu-se, în esenţă, prin banda de fluidizare [11]. Pe de altă parte, un pas mai mare (p_1) determină o creştere a numărului Pé şi, în acelaşi timp, conduce la o apropiere a curbelor modelului de cele experimentale.

Aceste observaţii se explică (avînd în vedere rezultatele culese pe rigolă) prin existenţa unei curgeri dispersate a materialelor spre zone ale spirelor cu unghiuri de înclinaţie mai mari, deci, spre axul coloanei şi, îndeosebi, pentru materiale cu densitate şi diametru mari.

La un debit de aer constant şi acelaşi material, dar la valori ale debitului de solid şi pas variabil, atît D_L cît şi $D_L/v_s \cdot l$ rămîn aproape egale.

La polietilenă, material cu densitate mică, dar diametrul particulelor mare, în opoziţie cu rezultatele desprinse de pe rigolă, atît coeficientul de dispersie axială D_L, cît şi criteriul de dispersie $D_L/v_s \cdot l$ sînt mult mai mici decît pentru nisip; adică, odată cu creşterea diametrelor granulelor, apare o scădere a dispersiei axiale şi a valorii criteriului de dispersie. Pentru polietilenă, datorită configuraţiei granulelor (aproape cilindrică), apare, pe lîngă curgerea prin alunecare, şi o componentă de rostogolire.

Odată cu micşorarea debitelor de solid şi de aer, modelul de dispersie dobîndeşte aplicabilitate la curgerea solidelor prin coloanele de fluidizare (în acelaşi timp, şi numărul Pé este mai mare).

La electrocorindon, a cărui densitate este foarte mare în comparaţie cu celelalte materiale experimentate, apare, de asemenea, o scădere a valorilor coeficientului şi criteriului de dispersie în coloane (tabelul 4). Pentru a realiza curgerea cu dispersie axială mare, la acest tip de material ar fi, probabil, necesare valori înalte ale vitezei gazului faţă de viteza de fluidizare.

În coloane, ca şi în rigolă, valoarea criteriului de dispersie se situează între o valoare medie şi una mare de dispersie, în conformitate cu relaţia (7).

Concluzii

Din observaţiile rezultate prin compararea modelului de dispersie aplicat la curgerea reală în cele două utilaje, rigola pneumatică şi coloanele de fluidizare cu contact diferenţial, se poate afirma că pentru materialele ale căror diametre de particulă sînt mai mari apare o concordanţă relativ bună cu modelul teoretic.

Din datele desprinse pe rigolă, fenomenul de curgere caracterizat prin modelul de dispersie se regăseşte pe spiră înspre marginea interioară, unde unghiurile sînt mai mari.

Pentru celelalte categorii de materiale şi pentru alte înclinaţii, acest model nu descrie satisfăcător curgerea reală.

Modelul de dispersie se poate aplica în modelarea curgerii fazei solide prin coloana de fluidizare cu contact diferenţial, în condiţii ce determină valori mari ale criteriului Pé.

Prin abordarea acestui model, s-a reuşit elaborarea unei relaţii de calcul al gradului de dispersie, în care intervine timpul mediu de staţionare.

Se poate reţine că în sistemele studiate apare o amestecare puternică, fapt observabil din valorile mari ale criteriului de dispersie, ceea ce sugerează existenţa unor zone de curgere cu amestecare perfectă.

Notaţii

c — concentraţia trasorului;
d_p — diametrul particulelor solide;
D_L — coeficientul de dispersie axială;
$E_{(0)}$ — funcţia de distribuţie a vîrstelor la ieşirea din recipient;
l — lungimea drumului materialului;
$\bar{l}$ — lungimea medie a suprafeţei elicoidale;
p — pasul suprafeţelor elicoidale;
Pé — criteriul Péclet;
Q_a — debitul agentului de fluidizare;
Qs — debitul gravimetric de solid;
t — timp;
$\bar{t}_1$ — timpul mediu de staţionare a solidului în rigolă;
$\bar{t}$ — timpul mediu de staţionare a solidului în coloane;
v_s — viteza de deplasare a solidului;
α — unghi de înclinaţie;
θ — timp adimensional;
ρ_s — densitatea solidului.

Bibliografie

1. KLOSE, E. şi TAUFER, W. Chem. Tech. Leipzig, 26, nr. 19, 1974, p. 579.
2. LEVENSPIEL, O. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley Sons, Inc. New York-London-Sydney-Toronto, 1972.
3. YOSHIDA, K., KUNII, D. şi LEVENSPIEL, O. I.E.C. Fundtls., nr. 8, 1969, p. 402.
4. MOELLER, W. G. şi DEALY, J. M., Canad. J. Chem. Engngg. 48, nr. 8, 1970, p. 356.
5. LIM, C. J. şi MATHUR, K. B. Canad. J. Chem. Engngg., 52, 1974, p. 150.
6. BRAUER, H., SCHMIDT, M. şi VARMA, Y. B. G. Waerme Stoffuertrag, 6, nr. 3, 1973, p. 153.
7. ZALOUDIK, P. Coll. Czech. Chem. Commun., 39, nr. 9, 1974, p. 2416.
8. LELLI, U. I.E.C. Fundtls., 4, nr. 3, 1965, p. 360.
9. WITTHAUS, M., SCHÜGERL, K. şi SCHIEMANN, G. Verfahrenstechnik, 1, nr. 5, 1967, p. 1.
10. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. „Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. I. Timpul mediu de staţionare a fazei solide". Rev. Chim. Bucureşti, 36, nr. 8, 1985, p. 739.
11. TUDOSE, R. Z. şi TODEA, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 4, 1982, p. 347.
12. LEVENSPIEL, O. şi SMITH, W. K. Chem. Eng. Sci. 6, 1957, p. 227.
13. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim., 37, nr. 4, 1986, p. 324.
14. LIM, C. J. şi MATHUR, K. B. A.I.Ch.E.J., 22, nr. 4, 1976, p. 674.

Intrat în redacţie: 27.XII.1983

recenzii

R. MIHAIL şi O. MUNTEAN, **Reactoare chimice**, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, 440 pag.

Rolul cheie pe care îl are reactorul chimic în orice instalaţie de profil este de necontestat. Fiind utilajul caracteristic în care se desfăşoară principalul fenomen — reacţia chimică, performanţele sale sînt decisive pentru concepţia întregii instalaţii (a fluxului tehnologic) şi pentru condiţiile de operare şi capacităţile celorlalte utilaje. Ca urmare, singura strategie judicioasă în abordarea problemelor legate de o tehnologie, indiferent că este vorba de implementarea uneia noi sau de perfecţionarea uneia existente, implică în mod necesar ca primă etapă studiul reactorului chimic (sistemului de reacţie). Prioritatea absolută a acestei probleme şi facilităţile oferite de metodele şi mijloacele moderne de calcul au condus la desprinderea sa de ingineria chimică, în domeniu de sine stătător. Aceasta este şi explicaţia dezvoltării spectaculoase a disciplinei „Reactoare chimice", atestată de volumul impresionant — atît cantitativ cît şi calitativ — al literaturii de specialitate, în care şcoala românească are o contribuţie semnificativă.

Pe plan mondial, se constată tendinţa firească a specializării pe domenii identificate, în baza unei clasificări judicioase a reactoarelor chimice, în funcţie de problemele majore care se pun în studiul acestor sisteme. În această idee, autorii lucrării recenzate au propus următoarele criterii:

— numărul şi natura fazelor prezente, precum şi operaţia de transfer de masă cu care este asociată reacţia chimică;
— regimul de circulaţie a mediului de reacţie şi continuitatea procesului chimic;
— regimul termic.

Deşi autorii afirmă subordonarea structurării şi prezentării lucrării scopului didactic, aceasta este la fel de utilă şi celor angrenaţi în domeniul cercetării-proiectării şi exploatării instalaţiilor de profil.

Lucrarea constituie o dezvoltare a „Modelării reactoarelor chimice", E.T., Bucureşti, 1976 — autor Raul Mihail; elementele aplicate şi referinţele bibliografice inserate în text sînt primele argumente evidente ale sistematizării la zi a unui domeniu de importanţa şi complexitatea ingineriei reacţiilor chimice.

În prima parte a lucrării, se expun şi se analizează aspectele teoretice fundamentale. Sînt prezentate şi abordate în mod unitar problemele legate de fenomenul chimic propriu-zis, clasificarea reacţiilor chimice, stoichiometrie (ecuaţii generalizate pentru reacţii chimice, reacţii chimice stoichiometric independente, măsura transformării chimice), termodinamică (efectul termic şi echilibrul chimic), cinetică chimică (viteza reacţiei chimice, proprietăţile funcţiei viteză de reacţie), precum şi ecuaţiile generale şi clasificarea reactoarelor chimice. Tot în această parte, este inclus capitolul care tratează reactorul ideal izoterm omogen: ecuaţii caracteristice ale reactoarelor pentru fiecare tip de circulaţie şi de continuitate, rezolvări ale ecuaţiilor caracteristice, sisteme cu conexiuni de reactoare ideale, reactoare cu recirculare externă şi compararea performanţelor reactoarelor ideale. În continuare, se prezintă problemele legate de reactorul real: distribuţia duratelor de staţionare, modele de circulaţie şi determinarea parametrilor acestora, identificarea caracteristicii circulaţiei din forma curbelor de distribuţie, circulaţia neideală şi performanţa reactorului. Această primă parte se încheie cu capitolul referitor la regimul termic al reactoarelor, în care sînt evidenţiate: comportările tipice, senzitivitatea parametrică, optimizarea regimului termic, stabilitatea stării staţionare.

Cea de-a doua parte a lucrării este dedicată prezentării problematicii reactoarelor eterogene. După caracteristicile generale specifice proceselor eterogene (viteza procesului, regimuri de circulaţie), sînt tratate, în ordinea creşterii complexităţii proceselor, principalele probleme (expresii pentru viteza procesului, criterii de selecţionare a tipului constructiv şi dimensionarea reactorului) pentru fiecare sistem eterogen în parte: gaz-lichid, lichid-lichid, reactoare catalitice gaz-gaz/solid, gaz-solid. Pentru fiecare dintre cazuri sînt date exemple de procese industriale reprezentative. Ultimul capitol abordează probleme legate de identificarea parametrilor cinetici, deosebit de importante pentru asigurarea platformei de date necesare oricărui studiu ştiinţific fundamentat al sistemelor de reacţie.

Se remarcă ţinuta de ridicat nivel ştiinţific a lucrării, precum şi tratarea în detaliu a problemelor care individualizează reactorul chimic ca pivot al instalaţiilor de profil, respectiv, aspectele de cinetică şi de identificare a parametrilor cinetici.

G. DAMIAN

scurte comunicări

ELENA CADIȘ, ANA VIORICA GHEORGHE

Reducerea acidului nitrozoiminobarbituric la 4,5-diaminouracil

În sinteza chimică a xantinelor, o fază cheie o constituie reducerea acidului nitrozoiminobarbituric (I) la 4,5-diaminouracil, motiv pentru care a fost studiată de multe colective de cercetare. S-a lucrat cu agenți de reducere variați: sulfură de amoniu [1], ditionit de sodiu [2—7], bioxid de sulf, atît în mediu de acid acetic cît și în mediu de amoniac, zinc în mediu de acid acetic sau de clorură de amoniu [7]. S-au efectuat, de asemenea, reduceri catalitice în prezența aliajului de Ni—Al [8] sau a catalizatorilor pe bază de platină [7].

După efectuarea reducerii, se izolează 4,5-diaminouracilul sub formă de clorhidrat (II) sau de sulfat (III). Se preferă însă sulfatul, deoarece este mai insolubil. Baza liberă se obține în cazuri foarte rare, deoarece este nestabilă [6, 9].

Randamentele indicate în literatură pentru această reducere sînt cuprinse între 30—70%.

În vederea obținerii 4,5-diaminouracilului, în această lucrare s-a utilizat un alt agent reducător, și anume, soluția de sulfitbisulfit de sodiu.

Partea experimentală

Soluția de sulfit—bisulfit de sodiu utilizată ca agent reducător s-a obținut pe două căi:

a) prin aducerea la *p*H = 6 cu hidroxid de sodiu a soluției de bisulfit de sodiu;

b) prin aducerea la *p*H = 6 a soluției de sulfit de sodiu cu acid sulfuric 1:1.

Obținerea 4,5-diaminouracilului sulfonat

600 ml soluție sulfit—bisulfit de sodiu obținută prin una din căile indicate se încălzește la 75—80°C, după care se adaugă în porții 30 g acid nitrozoiminobarbituric, cu atenție, așteptînd de fiecare dată să se decoloreze cantitatea introdusă, timp de 1 h. Se refluxează apoi masa de reacție timp de 2 h, timp în care precipită 4,5-diaminouracilul sulfonat. După răcire la 5—8°C, filtrare și spălare cu apă, se obține 4,5-diaminouracilul sulfonat cu randament de 80—85%.

Obținerea xantinei

24,4 g (0,1 moli) diaminouracil sulfonat și 36 g (0,8 moli) formamidă se refluxează timp de 20 min. După răcire, filtrare și spălare cu apă, se obține, cu randament de 98—100%, xantina de puritate 99,5—99,8%.

Analiza: — calculat %:C:39,41 H:2,63 N:36,84
— găsit %:C:39,37 H:2,60 N:36,79

Obținerea 4,5-diaminouracilului clorhidrat

20 g 4,5-diaminouracil sulfonat se încălzește la 60—70°C, 1 h cu 22 ml acid clorhidric concentrat. După răcire, precipitatul se filtrează și se spală cu acetonă. Se obține 4,5-diaminouracilul clorhidrat cu randament de 80—85%.

Obținerea 4,5-diaminouracilului sulfat

17,8 g (0,1 moli) 4,5-diaminouracil clorhidrat se dizolvă în 150 ml apă. Se adaugă apoi 45 ml soluție hidroxid de sodiu 10%. Amestecul de reacție se încălzește timp de 1 h la 50—55°C, apoi se răcește și se aduce la *p*H = 1,5 cu acid sulfuric 1:1. Precipită 4,5-diaminouracilul sulfat, care se filtrează, se spală cu apă, apoi se usucă. Randamentul este de 70—72%.

Obținerea acidului uric

Se încălzește în autoclavă, la 180°C, 17 g (0,04 moli) 4,5-diaminouracil sulfat cu 50 g (0,83 moli) uree timp de 1 h. După răcire, la masa de reacție se adaugă 100 ml apă, apoi se filtrează. Substanța obținută se dizolvă în 400 ml soluție de hidroxid de sodiu 5%. Se adaugă cărbune, se aduce pentru 10 min. la reflux, se filtrează și se precipită cu HCl concentrat pînă la *p*H = 1,5. Precipită acidul uric, care se răcește, se filtrează, se spală de 2 ori cu puțină apă și se usucă. Randamentul este de 75—80%.

Rezultate și discuții

În experiențele efectuate, s-a lucrat la diluții cuprinse între 1:10 și 1:25, cu soluții de sulfit—bisulfit, în care proporția celor doi componenți ai agentului reducător este diferită, obținînd, în afară de cazul cînd proporția celor doi componenți a fost egală și diluția 1:25 (tabelul 1, experiența 4), randamente în jur de 80—85%.

Pe baza studiilor analitice efectuate, și anume determinări cantitative de S și N și spectre în UV, care indică prezența

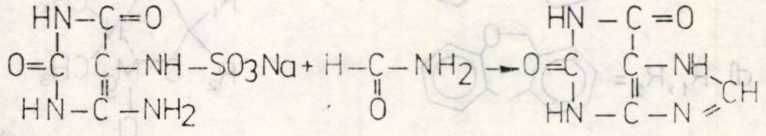
Chim. ELENA CADIȘ și chim. ANA VIORICA GHEORGHE, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca.

scurte comunicări

Tabelul 1

Nr. crt.	Nitrozo derivat, mol	Agent reducător		Raportul celor 2 componenți	Diluția	Randament brut, %	Analiză elementară			
							N, %		S, %	
							calculat	găsit	calculat	găsit
1	0,168	sol.	sulfit bisulfit	1:1 1:4	1:20	83,8	22,95	23,25	13,3	13,36
2	0,168	sol.	sulfit bisulfit	1:2 1:3	1:20	84,7	22,95	22,15	13,3	12,62
3	0,044	sol.	sulfit bisulfit	1:3,2 1:1,2	1:12,5	82,5	22,95	22,48	13,3	12,64
4	0,168	sol.	sulfit bisulfit	1:3,4 1:3,4	1:25	55,2	22,95	22,10	13,3	12,43

unui maxim la 266—268 μ (pentru clorhidratul de 4,5-diaminouracil și baza liberă, literatura [5,6] indică prezența în spectrul UV a unui maxim la 260 μ s-a ajuns la concluzia că substanța care se obține în urma reducerii este 4,5-diaminouracilul sulfonat (IV) și nu 4,5-diaminouracilul sulfat (III), cum se obține în cazul utilizării agenților reducători indicați de literatură.



IV VII VIII

Studiind datele din literatură referitoare la reducerea unor nitrozoderivați cu sărurile acidului sulfuros [10], se constată că și acestea indică comportarea lor diferită, comparativ cu alți agenți reducători. Aceasta deoarece sărurile acidului sulfuros au tendința de a se adiționa la sistemele nesaturate, motiv pentru care reacția de reducere nu are loc direct, ci prin intermediul produsului de adiție, care are gruparea sulfonică legată de atomul de azot, sau de un atom de carbon al nucleului. Derivații sulfonamidei astfel formați trec prin hidroliză acidă în aminele respective.

În cazul de față, s-a reușit hidroliza numai cu HCl concentrat. Acidul sulfuric, indiferent că a fost concentrat sau diluat nu a scindat gruparea sulfonică. Clorhidratul de 4,5-diaminouracil obținut prin această hidroliză a fost trecut în sulfat și apoi condensat cu uree (V). S-a obținut acidul uric (VI).

În aceleași condiții, s-a încercat și condensarea 4,5-diaminouracil sulfonatului cu uree. Nu s-a obținut acid uric, fapt ce a condus la concluzia că nu a avut loc scindarea grupării sulfonice.

În schimb, condensarea acestui sulfonat cu formamidă (VII) a dus la obținerea xantinei (VIII). Această condensare are loc instantaneu, la fierberea celor doi componenți, cu randament de 98—100%. Determinările cantitative de C, H și N, confirmă formarea xantinei cu un grad înalt de puritate.

Bibliografie

1. TRAUBE, W., Ann., 432, 1923, p. 266.
2. HEPNER, B. și FRENKENBERG, Helv. Chim. Acta, 15, 1932, p. 350.
3. BOGERT, M. T. și DAVIDSON, D., J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 1668.
4. NATHAN, A. H. și BOGERT, M. T., J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 2361, 2567.
5. SCHERMAN, W. R. și TAYLOR, E. C., Org. Synth. Coll. IV, 1963, p. 247.
6. CAIN, C. K., MALLETTE, M. E. și TAYLOR E. C., J. Am. Chem. Soc., 68, 1946.
7. KOSTOLANSKY, A. și MOKRY, J., Chem. Zentr., 1959, p. 8149.
8. YOSHIRO, O., Chem. Zentr. 50, 1964, p. 808.
9. SHEALY, Y. F., CLAYTON, J. D. și MONTGOMERY, J. A., J. Org. Chem. 27, 1962, p. 2157.
10. * * * Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie, Georg, Thieme Verlag Stuttgart, XI/I, 1957, p. 491.

Intrat în redacție: 7.X.1985

SIMION MATEI, LUCIA LENȚA, TEREZIA MENDEL ȘI MIRCEA SCLIFOS

Reacția Grignard cu 4-clor-1-metilpiperidina

Radicalul 1-metil-4-piperidinil intră în structura unor produse medicamentoase analgezice de tipul (III) [1], antispastice [2], antihistaminice sau antidepresive triciclice de tipul (IV), [3, 4]. Una dintre căile des utilizată, de introducere a radicalului piperidinic, constă într-o reacție Grignard în două etape, între 4-clor-1-metilpiperidină (II) și cetona corespunzătoare (I). În prima etapă se prepară reactivul organomagnezian, de obicei în tetrahidrofuran (THF), după care acesta se adiționează la cetonă. Randamentele în carbinoli (III) sînt în jur de 50—60% [1, 3, 5].

Reactivii Grignard ai cloralchilaminelor sînt dificil de preparat [6] din cauza slabei reactivități a legăturii carbon-halogen, datorită efectului inductiv dezactivant al atomului de azot, a instabilității acestor amine libere, precum și a reactivilor lor organomagnezieni.

Ing. SIMION MATEI, chim. LUCIA LENȚA, ing. TEREZIA MENDEL și chim. MIRCEA SCLIFOS, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca,.

Schema de reacție

Recent, Miodownik și colaboratorii [6] au aplicat la reacția Grignard a 3-clor-1-dimetilaminopropanului cu cetone aromatice (I), conceptul Barbier [7] într-o singură etapă. Reacția a avut loc în toluen, la reflux, THF fiind utilizat în urme. În aceste condiții, reactivul organomagnezian format „in situ" se adiționează imediat la cetonă. Autorii au izolat complecși magnezieni (V), solizi, foarte stabili. După hidroliza complecșilor s-au obținut fie carbinoli, fie direct derivații deshidratați.

Încercarea de aplicare a acestei tehnici, cu urme de THF, în cazul de față pentru cetona (I c), nu a dat rezultate. S-au obținut produși solizi de degradare, din care după hidroliză nu s-a izolat carbinolul corespunzător (III c). O explicație a eșecului constă în faptul că, pentru a se forma chelați de tipul (V), ciclul piperidinic ar trebui să adopte conformația barcă. Or, piperidina adoptă preferențial conformația scaun, mai stabilă decît barcă cu 19,6 kJ/mol [8]. Trecerea din conformerul scaun în barcă, în complexul (V), s-a dovedit imposibilă și pe modele Dreiding. Rezultate bune s-au obținut cînd s-a utilizat THF în cantități stoichiometrice față de clor derivat (II). În aceste condiții, ca mediu de reacție s-a putut folosi atît toluenul, cît și benzenul. De asemenea, s-a observat că bromura de etil, utilizată în cantități mai mari decît pentru inițierea reacției Grignard, influențează randamentele. Utilizînd 0,2—0,3 moli de bromură de etil la un mol cetonă (I c), în benzen, s-au obținut randamente cu 10—15% mai ridicate. Mărirea cantității de bromură de etil nu a mai afectat randamentele. Metoda s-a dovedit reproductibilă, izolîndu-se carbinolii (III) cu randamente între 60 și 80%, cu excepția lui (III d), care s-a izolat numai cu 45%. Ca tehnică de lucru s-a utilizat cea cunoscută [6, 7]. Amestecul de clor piperidină (II) și cetonă (I) în hidrocarbură s-a adăugat la magneziul activat cu 5—10% din (II), la reflux, după care complexul magnezian s-a descompus cu o soluție saturată de clorură de amoniu. În cazul carbinolului (I a),

acesta a precipitat aproape cantitativ sub formă de clorhidrat.

Partea experimentală

Punctele de topire sînt necorectate şi nu au dat depresie cu probe autentice. Cetonele (I) au fost sintetizate după metodele cunoscute în literatură [9—11]. 4-Clor-1-metilpiperidină (II) s-a obţinut după Mc Elvain şi Roring [12], modificînd izolarea bazei libere din clorhidrat prin solvirea acestuia în clorură de metilen şi neutralizare cu o soluţie de 20% NaOH. Randamentul 70% faţă de 4-hidroxi-1-metilpiperidină; p.f. = 54—56°C/17 mmHg (160—162°C/733 mm Hg, [12], 47—48°C/10 mm Hg, [13].

Prepararea carbinolilor (III)

Metodă generală

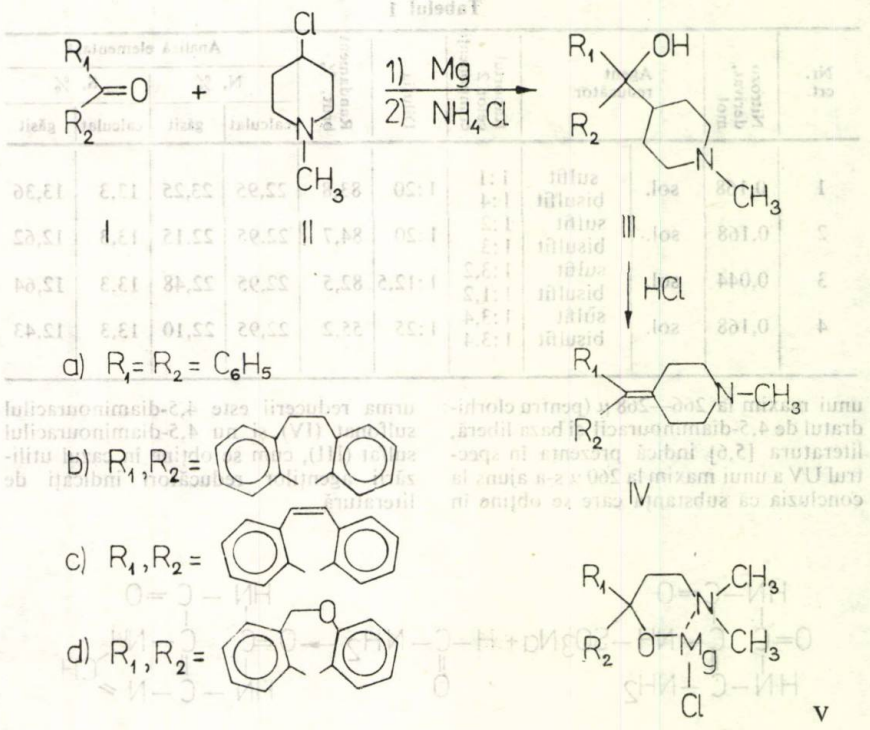
Se solvă 19,6 g (0,15 M) 4-clor-1-metilpiperidină (II) în 210 ml benzen (toluen). Se scot 23 ml soluţie, la care se adaugă 12,2 ml (0,15 M) THF şi jumătate din 2,8 g (0,02 M) bromură de etil şi se obţine soluţia *A*. La restul de soluţie de (II) se adaugă 0,1 M cetonă (I) şi restul de bromură de etil şi se obţine soluţia *B*. Se activează 4 g magneziu şpan cu iod şi se adaugă soluţia *A*. Se încălzeşte la reflux pînă la dispariţia colorafiei galbene, după care, sub agitare riguroasă şi reflux (încălzire exterioară), se picură soluţia *B* timp de 1,5—2 h. Amestecul de reacţie se mai refluxează încă 1—2 h (o probă prin tehnica cromatografiei în strat subţire indică lipsa cetonei), se răceşte şi se adaugă o soluţie saturată de clorură de amoniu. Se separă stratul organic, iar stratul apos se mai extrage de 2—3 ori cu hidrocarbură. Straturile organice reunite se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se îndepărtează solventul sub vid, iar peste reziduul rămas se adaugă solventul de purificare. În cazul cetonei (I a), la hidroliză a precipitat circa 90% din carbinol (III a) sub formă de clorhidrat, care, după filtrare, spălare şi uscare a avut p.t. = 293—294°C (290—291°C [1]) din care s-a pus în libertate baza (III a) prin neutralizare cu NaOH şi extracţie cu benzen.

1,1-Difenil-1-(1′-metil-4′-piperidinil)-metanol (III a) 22,6 g (80,7%); p.t. = = 131—132°C (MeOH), 129—131°C [1]).

5-(1′-Metil-4′-piperidinil-)-5-hidroxi-10, 11-dihidro-5H-dibenzo/*a,d*/-cicloheptadienă (III b) 19,1 g (62%); p.t. = 180—181°C (MeOH); (180—181°C [3]).

5-(1′-Metil-4′-piperidinil)-5-hidroxi-5H-dibenzo/*a,d*/-cicloheptatrienă (III c), 21,6 g (71%); p.t. = 160—161°C (MeOH); (163—164°C [3]).

11-(1′-Metil-4′-piperidinil)-11-hidroxi-6H-dibenzo/*b,e*/-oxepină (III d), 14,0 g (45%); p.t. = 151—153°C (AcOEt-hexan); (150—152°C [3]).



Concluzii

S-a studiat reacţia Grignard într-o singură etapă între 4-clor-1-metilpiperidină şi cetone aromatice. Reacţia are loc în benzen sau toluen, utilizîndu-se THF în cantităţi stoichiometrice faţă de clorderivat. Metoda a dat rezultate bune, fiind reproductibilă.

Bibliografie

1. VILLANI, F. J., KING, M. S. şi PAPA, D., J. Org. Chem., 17, 1952, p. 249.
2. CIORĂNESCU, E. „Medicamente de sinteză", ed. a II-a, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p. 239.
3. ENGELHARDT E. L. ZELL H. C. SAARI W. S., CRISTY, M., E. COLTON, C. D., STONE, C. A., STAVERSKI, J. M., WENGER, H. C. şi LUDELEN, C. T., J. Med. Chem., 8, 1965, p. 829.
4. KAISER, C., FOWLER, P. J., TEDESCHI, D. H., LESTER, B. M., GAWERY, şi ZIRKLE. C. L., J. Med. Chem., 12, 1974, p. 57.
5. ADLEROVA, E., SEIDLOVA, V. şi PROTIVA, M., Ceskoslov. Farmac., 12, 1963, p. 122.
6. MIODOWNIK, A., KREISBERGER, J., NUSSIM, M. şi AVNIR, D., Synth. Commun., 11, 1981, p. 241.
7. BLOMBERG, C. şi HARTOG, F. M., „The Barbier Reaction — A One Step Alternative for Syntheses via Organomagnesium Compounds", Synthesis, 1977, p. 18.
8. MAGER, S. şi HORN, M., „Stereochimia compuşilor organici", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984, p. 323.
9. CAMBELL, T. W., GINSING, R. şi SCHMID, H., Helv. Chim. Acta, 36, 1953, p. 1 489.
10. COPE, A şi FENTON, S. W., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1 673.
11. WINTHOP, S. O., DAVIS, M. A., HERR, F., STEWARD, J. şi GAUDRY, R., J. Med. Pharm. Chem., 5, 1962, p. 1 207.
12. Mc ELVAIN, S. M. şi RORING, K., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1 826.
13. FRAUKHAUSER, R., GROB, G. A. şi KOASNOBAJEW, V. Helv. Chim. Acta, 79, 1969, p. 691.

Intrat în redacţie: 2 .IX.1985

ION BALASANIAN, STELIAN PETRESCU

Proprietăţi fizice în sistemul $H_2O—H_3PO_3$. Viscozitatea

În lucrarea [1] s-au prezentat rezultatele determinărilor experimentale pentru densitate în sistemul $H_2O—H_3PO_3$. În această lucrare s-a determinat experimental şi s-a corelat dependenţa viscozităţii soluţiilor de acid fosforos de temperatură şi compoziţie.

Pentru determinarea experimentală a viscozităţii, s-a folosit viscozimetrul cu nivel suspendat Ubbelohde. Cu ajutorul acestuia, se măsoară viscozitatea cinematică a lichidelor, prin determinarea timpului de scurgere, sub acţiunea greutăţii proprii, a unui volum determinat de lichid printr-un capilar, coloana de lichid fiind supusă în timpul curgerii, de ambele ei părţi, presiunii atmosferice. Domeniul de utilizare a viscozimetrului Ubbelohde este de $1—40^4$ cSt şi este acoperită prin folosirea unei serii de cinci tuburi viscozimetrice cu capilare de diametre diferite; 0, I, II, III şi IV [2, 3].

Dr. ing. ION BALASANIAN şi ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

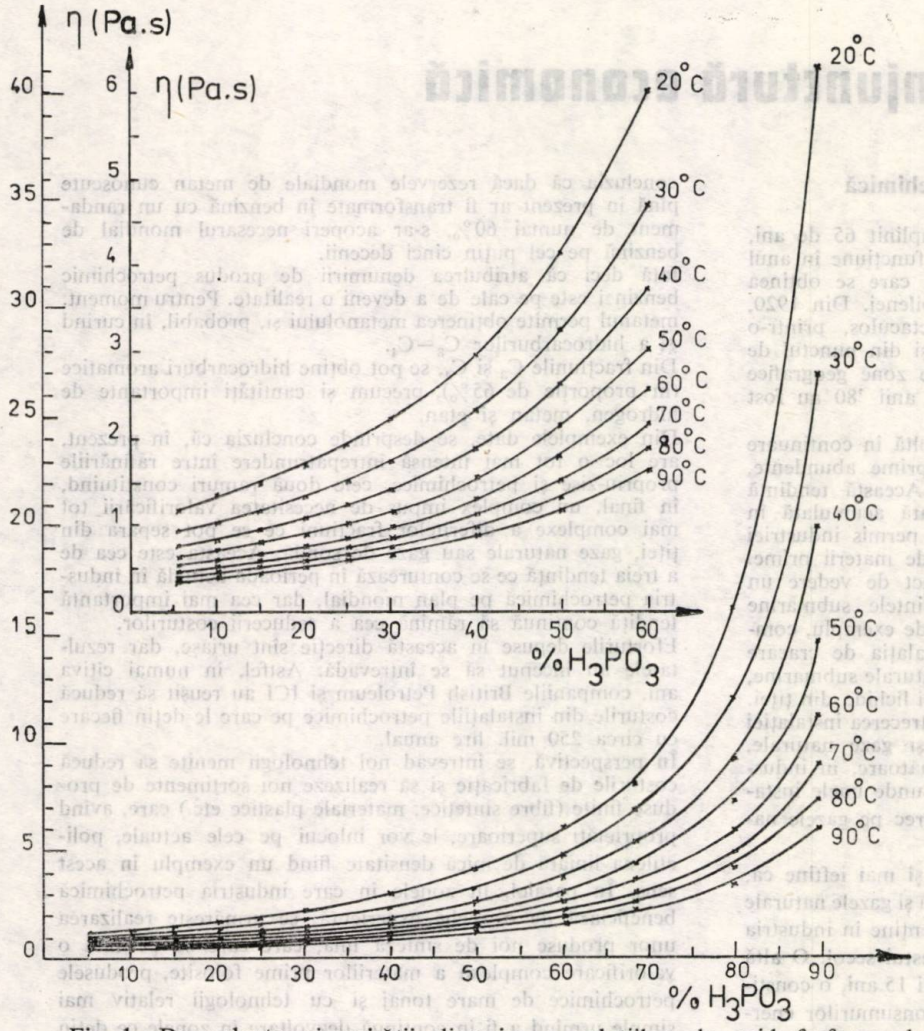


Fig. 1. Dependența viscozității dinamice a soluțiilor de acid fosforos de temperatură și compoziție.

Tabelul 1

COEFICIENȚII *a* ȘI *b* DIN RELAȚIA (4)

H_3PO_3, %	*a*	*b*
5,545	144,902	−0,0167
10,161	171,085	−0,016908
15,1	199,38	−0,017011
20,323	238,1834	−0,017165
25,157	286,3348	−0,01733
30,238	339,591	−0,017436
40,05	473,9255	−0,017588
49,681	781,8646	−0,018136
59,9865	1274,44036	−0,018533
68,16	1817,7712	−0,018578
79,8	9543,388	−0,022055
89,545	80975,2308	−0,026454

Determinarea viscozității cu viscozimetrul capilar se bazează pe relația dintre viscozitate și viteza de curgere a unui lichid în capilare, definită de legea Hagen-Poiseuille [2—4]:

$$v = k\tau, \text{ (cSt)} \quad (1)$$

unde τ este timpul de scurgere a lichidului prin capilară, iar k — constanta capilarei pentru viscozitatea cinematică. Determinarea constantei se face cu uleiuri speciale și este notată pe viscozimetru [2—4].

Valorilor obținute folosind ecuația (1) trebuie să li se aplice două corecții [2—4]. O primă corecție (τ_1), se datorește rămînerii în urmă a cronometrului și constituie 0,2% din timpul de scurgere τ. A doua corecție (τ_2) ia în considerație energia cinetică și este cunoscută sub denumirea de corecție de timp Hagenbach-Conette. Evaluarea acesteia se face pe baza duratei de scurgere și este dată în [3, 4].

Ca urmare, relația (1) pentru determinarea viscozității cinematice folosind viscozimetrul Ubbelohde devine:

$$\nu = k(\tau + \tau_1 + \tau_2) =$$

$$= k(\tau + 0{,}002 \cdot \tau + \tau), \text{ (cSt)} \quad (2)$$

Trecerea la viscozitatea dinamică s-a făcut pe baza relației cunoscute:

$$\eta = \nu \cdot \rho \cdot 10^{-3}, \text{ (Pa·s)} \quad (3)$$

pentru densitate considerîndu-se valorile din [1].

Determinările experimentale s-au efectuat pentru domeniile: temperatură 10—90°C și compoziție 5—90% H_3PO_3. Rezultatele sînt redate sub forma dependenței grafice în figura 1.

Pentru corelarea dependenței viscozității dinamice de temperatură și compoziția sistemului, s-au folosit relații empirice de forma [5, 6]:

$$\eta = ae^{bT} \quad (4)$$

unde *a* și *b* sînt coeficienți ce depind de concentrație.

Coeficienții *a* și *b* pentru fiecare concentrație a soluțiilor folosite în experimentare au fost determinați prin metoda regresiei liniare simple pentru funcții exponențiale pe calculatorul CASIO fx—3600 P și sînt redați în tabelul 1. Coeficientul de corelație are valori între −0,993178 și −0,99748, iar abaterea standard, între 0,3853 și 0,61017, ceea ce indică o bună aproximare însă prin lipsă. Erorile date de ecuația (4), cu valorile din tabelul 1, pentru coeficienții *a* și *b*, se situează în general sub 1%, cu excepția temperaturilor și a concentrațiilor ridicate, cînd se poate ajunge pînă la 2%.

Bibliografie

1. BALASANIAN, I. și PETRESCU ȘT. Rev. Chim., (București), 36, nr. 8, 1985, p. 758.
2. SOLOMON, M. „Viscozimetrie și elemente de teorie a viscozității", Ed. Tehnică, București, Bucureşti, 1958.
3. * * * „Mode d'emploi Viscosimètres KPG d'UBBELOHDE avec niveau sphérique suspendu". Jena-er Glaswerk SCHOTT, Mainz.
4. * * * STAS 117—66. Produse petroliere lichide. Determinarea viscozității.
5. HEINRICH, J., Chem. Prum., 29, nr. 7, 1979, p. 348.
6. CIOLAN, I. și JUNCU, A., Rev. Chim., Bucureşti., 23, nr. 9, 1972, p. 555.

Intrat în redacție: 6.VIII.1985

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe actuale în industria petrochimică

În anul 1985, industria petrochimică a împlinit 65 de ani, prima instalație petrochimică fiind pusă în funcțiune în anul 1920, la o rafinărie din New Jersey, din care se obținea alcoolul izopropilic prin hidratarea propilenei. Din 1920, industria petrochimică s-a dezvoltat spectaculos, printr-o gamă numeroasă de procedee și produse și din punctul de vedere al tonajului producției. Principalele zone geografice în care s-a dezvoltat petrochimia pînă în anii '80 au fost America de Nord, Europa și Japonia.

În prezent, industria petrochimică se dezvoltă în continuare și în alte regiuni ce dispun de materii prime abundente, cum ar fi țările din Orientul Mijlociu. Această tendință nu duce la concluzia că experiența bogată acumulată în această industrie în ultimele decenii nu a permis industriei petrochimice să se adapteze la surse noi de materii prime. Marea Nordului constituie din acest punct de vedere un exemplu convingător. Gazele din zăcămintele submarine odată descoperite și exploatate au permis, de exemplu, companiei British Petroleum să adapteze instalația de cracare a benzinei din Scoția la utilizarea de gaze naturale submarine, renunțînd astfel la consumul de hidrocarburi lichide din țiței. Un alt exemplu de acest gen îl constituie și trecerea instalației de piroliză de la Mossmorran pe aceleași gaze naturale, pentru obținerea etilenei. Adaptări asemănătoare, în industria petrochimică au apărut și în Canada, unde unele instalații ce au consumat hidrocarburi lichide trec pe gazele naturale din Alaska.

Trecerea la materii prime mai abundente și mai ieftine ca, de exemplu, gazele naturale, gazele de sondă și gazele naturale lichefiate, constituie o tendință ce se va menține în industria petrochimică, cel puțin pînă la sfîrșitul acestui secol. O altă tendință ce s-a accentuat, mai ales în ultimii 15 ani, o constituie reducerea costurilor și, în special, a consumurilor energetice, prin optimizarea procedeelor existente, prin folosirea unor noi catalizatori, sau chiar prin folosirea unor noi tehnologii. Și în acest caz exemplele sînt numeroase, două dintre ele ilustrînd posibilitățile aproape nelimitate pe care le oferă petrochimia, de a obține din materii prime diferite, prin procedee inerent diferite, anumite produse de bază. În acest sens, trebuie menționate procedeele BP de izomerizare și de producere a hidrocarburilor aromate din fracțiunea C_3-C_4. De altfel, în acest deceniu, benzina tinde să devină un produs petrochimic, în timp ce în trecut era numai un produs de rafinărie. Aceasta se datorește, în principal, necesității de eliminare a aditivilor de tipul plumb tetraetilului și de înlocuire a acestuia cu compuși oxigenați de tipul metilterțiarbutileterului, prin procedee foarte economice. Acestea sînt condițiile care au generat trecerea la fabricarea metilterțiarbutileterului într-o primă etapă și care au dus, în prezent, la situația ca benzina brută rezultată din rafinărie să fie introdusă într-o instalație petrochimică, în care, în condiții blînde, să se injecteze direct metanol, care transformă olefinele din benzină în eteri cu indice octanic ridicat. Procedeul menționat are multiple avantaje și începe să fie aplicat industrial chiar din acest an.

Se preconizează o valorificare superioară a gazului metan, în vederea transformării acestuia în hidrocarburi superioare cu puteri calorifice cît mai mari, care să le înlocuiască pe cele din benzină și motorină. Studiile efectuate au dus la concluzia că dacă rezervele mondiale de metan cunoscute pînă în prezent ar fi transformate în benzină cu un randament de numai 60%, s-ar acoperi necesarul mondial de benzină pe cel puțin cinci decenii.

Iată deci că atribuirea denumirii de produs petrochimic benzinei este pe cale de a deveni o realitate. Pentru moment, metanul permite obținerea metanolului și, probabil, în curînd și a hidrocarburilor C_3-C_4.

Din fracțiunile C_3 și C_4, se pot obține hidrocarburi aromatice (în proporție de 65%), precum și cantități importante de hidrogen, metan și etan.

Din exemplele date, se desprinde concluzia că, în prezent, are loc o tot mai intensă întrepătrundere între rafinăriile propriu-zise și petrochimice, cele două ramuri constituind, în final, un complex impus de necesitatea valorificării tot mai complexe a diferitelor fracțiuni ce se pot separa din țiței, gaze naturale sau gaze de sondă. Aceasta este cea de a treia tendință ce se conturează în perioada actuală în industria petrochimică pe plan mondial, dar cea mai importantă tendiță continuă să rămînă cea a reducerii costurilor.

Eforturile depuse în această direcție sînt uriașe, dar rezultatele au început să se întrevadă. Astfel, în numai cîțiva ani, companiile British Petroleum și ICI au reușit să reducă costurile din instalațiile petrochimice pe care le dețin fiecare cu circa 250 mil. lire anual.

În perspectivă, se întrevăd noi tehnologii menite să reducă costurile de fabricație și să realizeze noi sortimente de produse finite (fibre sintetice, materiale plastice etc.) care, avînd proprietăți superioare, le vor înlocui pe cele actuale, polietilena liniară de mică densitate fiind un exemplu în acest sens. În paralel, în zonele în care industria petrochimică beneficiază de o veche experiență, se urmărește realizarea unor produse noi de sinteză fină, care care să permită o valorificare complexă a materiilor prime folosite, produsele petrochimice de mare tonaj și cu tehnologii relativ mai simple urmînd a fi în continuă dezvoltare în zonele ce dețin resurse abundente de hidrocarburi ce se extrag cu costuri relativ mici. În aceste condiții, o serie de instalații existente cu capacități mici amplasate în zone lipsite de resurse proprii de hidrocarburi, devenind neeconomice, riscă să fie dezafectate, dar, pe ansamblu, producția mondială de produse petrochimice se apreciază că va crește pînă în anul 1990 cu un indice mediu anual de 3%. Această creștere este determinată atît de creșterea consumului de polimeri livrați ca atare sau sub formă de monomeri de către industria petrochimică, cît și de faptul că se apreciază că, în anii următori, consumul de produse pe care le oferă petrochimia se va extinde pe noi piețe de desfacere și, în principal, în țările în curs de dezvoltare, unde acesta este în prezent încă redus.

Hydroc. Proc. 8/1985 M.L.

Tendințe în industria de biosinteză

Ca urmare a activității de cercetare intensivă ce s-a desfășurat în toate țările în ultimii zece ani, în anul trecut au început să apară pe piață noi produse rezultate prin tehnici genetice, anticorpi monoclonali sau culturi de țesuturi. Experții apreciază că această nouă gamă de produse va cunoaște în următorii ani o dinamică mult mai mare decît produsele de biosinteză de fabricație curentă. În acest sens,

în tabelul 1 se indică valoarea producției principalelor grupe de produse de biosinteză în mil. $, în S.U.A., realizată în 1984 și prevăzută pentru anul 1989, atît pentru produsele de fabricație curentă (I) (realizate cu ajutorul microorganismelor și a enzimelor) cît și pentru produsele noi rezultate prin tehnici genetice, anticorpi monoclonali și culturi de țesuturi (II) cu mențiunea că se prevăd dinamici similare și în alte țări, care și-au dezvoltat activitatea de cercetare în acest domeniu, S.U.A. fiind numai un exemplu pentru un fenomen ce tinde să se generalizeze (în Japonia, R. F. Germania, Franța, Anglia etc.).

Tabelul 1

Domeniu de utilizare	Produse uzuale (I)			Produse noi (II)		
	1984	1989	creștere anuală, %	1984	1989	creștere anuală, %
Industria de medicamente	7 275	7 460	0,6	55,3	186	27,5
Agricultura	30	70	18,5	0	30	
Industria alimentară	57 710	68 750	3,6	0	25	
Chimicale fine	1 079,1	1 333,3	4,8	0	50	
Produse pentru prelucrarea deșeurilor	5,0	8,0	10	0	0	
Total	66 099,1	77 621,3	3,3	55,3	291,0	39,4

Chem. Ind. 8/1985

M.L.

Evoluția producției mondiale a industriei chimice

Conform publicației vest-germane „Chemie Wirtschaft in Zahlen 1985", producția mondială a industriei chimice a crescut de la 1 790 000 mil. mărci în anul 1983, la 2 050 000 mil. mărci în anul 1984.

Producția industrială chimică din S.U.A. a crescut în aceeași perioadă de la 482 560 mil. mărci, la 599 357 mil. mărci; cea a Japoniei de la 206 552 mil. mărci la 247 499 mil. mărci; cea a Angliei de la 65 368 mil. mărci la 72 756 mil. mărci; cea a Franței de la 76 803 mil. mărci la 83 871 mil. mărci; iar cea a R. F. Germaniei de la 126 820 mil. mărci la 140 952 mil. mărci.

Producția industrială chimică a țărilor socialiste din răsăritul Europei a crescut de la 303 600 mil. mărci în anul 1983, la 343 635 mil. mărci în anul 1984.

Sînt de semnalat eforturile ce se depun pe plan mondial pentru reducerea noxelor pe care le emite în atmosferă industria chimică. Din datele recent publicate, rezultă că, în timp ce în ultimii douăzeci de ani producția mondială a crescut cu 150%, volumul noxelor răspîndite în atmosferă de această ramură industrială a scăzut cu circa 33%. Ecologii consideră că aceste rezultate constituie abia un început, reglementările în vigoare în majoritatea țărilor dezvoltate (unde și volumul noxelor este corespunzător mai mare) fiind din ce în ce mai restrictive, acțiunea de conservare a mediului natural fiind o preocupare de masă în multe țări.

Chem. Ind. 8/1985

M.L.

Unele tendințe în consumul mondial de petrol

Deși în perioada 1980—1983 consumul mondial de petrol a scăzut, în anul 1984 el a marcat o creștere de 3% în comparație cu anul anterior. În următorii 5 ani, se apreciază că consumul mondial de petrol va cunoaște o creștere modestă de circa 1% anual, care va duce la o sporire a consumului efectiv între 1985 și 1990 cu circa 3 mil. barili/zi.

Țările în curs de dezvoltare, care în anul 1984 au consumat circa 25% din consumul mondial de petrol, vor cunoaște un indice de creștere al consumului mai ridicat decît țările industrializate. În perioada 1979—1984, cînd consumul țărilor membre OECD a scăzut cu 17%, consumul țărilor în curs de dezvoltare a crescut cu 6,5%. În Europa, principala cauză a unui extrem de redus indice de creștere al consumului de petrol se consideră că va fi determinat de continua înlocuire a combustibililor lichizi cu gaze, cărbuni și energie nucleară, așa încît singurul consumator de hidrocarburi lichide ce va prezenta o oarecare creștere va fi sectorul transporturilor.

În S.U.A., se apreciază că, pînă în anul 1990, indicele de creștere al consumului de petrol nu va depăși 0,5% anual, ca urmare a îmbunătățirilor ce se vor aduce automobilelor în această perioadă în vederea reducerii substanțiale a consumului de benzină al acestora. În Japonia, se întrevede, de asemenea, o creștere foarte lentă a consumului de petrol, în următorii cinci ani, indicele de creștere anual apreciat pînă în anul 1990 fiind de sub 1%.

Dintr-un studiu elaborat de Agenția Internațională a Energiei, se desprinde concluzia că cele 21 de țări membre au atins în anul 1985 un nivel maxim de producție de petrol, așa încît, în anii care urmează, aceste țări vor recurge în măsură tot mai mare la import, pentru a-și acoperi necesarul propriu. În ceea ce privește producția de gaze naturale proprii, se apreciază că aceasta va începe să scadă după anul 1990. De aceea, Agenția consideră că, după anul 1990, în țările membre se va declanșa o expansiune masivă a producției de cărbuni și de energie nucleară și se vor extinde la maximum hidrocentralele.

Din datele prezentate în acest studiu, rezultă că producția proprie de petrol a țărilor membre se va reduce de la 791 mil. t în 1984, la 733 mil. t în 1990, și, respectiv, la 660 mil. t în anul 2000, importul net de țiței al acestor țări urmînd să crească de la 774 mil. t în 1984 la 885 mil. t în 1990 și, respectiv, 894 mil. t în anul 2000.

Necesarul total de resurse energetice al acestor țări va atinge 4 410 mil. t echivalent țiței în anul 2000, respectiv cu 1 070 mil. t echivalent țiței (34%) mai mult decît în anul 1984. Cu toată creșterea importantă a totalului de resurse energetice necesare, consumul de țiței va crește numai în mică măsură, fapt care va duce la scăderea ponderii țițeiului în totalul resurselor energetice, de la 44% în 1983, la 34% în anul 2000.

În schimb, producția de combustibili solizi a țărilor membre ale Agenției Internaționale a Energiei va crește cu 230 mil. t echivalent țiței (respectiv, cu 28,2%) pînă în anul 1990 și cu alte 301 mil. t echivalent țiței, pînă în anul 2000, cînd va ajunge la 1 340 mil. t echivalent țiței. Principalele dezvoltări ale producției de cărbuni din acest grup de țări se prevăd a se realiza în Australia, Canada și S.U.A.

Producția de gaze naturale în țările membre ale Agenției va crește cu 88 mil. t echivalent țiței, respectiv, cu 14,8% pînă în anul 1990, cînd va atinge 684 mil. t echivalent țiței, după care va scădea în anul 2000 la circa 740 mil. t echivalent țiței. Pe termene mai îndelungate, se întrevede o scădere a producției de gaze naturale în Olanda și Anglia și o creștere a producției în Australia și Norvegia.

Proiectele existente prevăd o creștere mai accelerată a producției și a consumului de energie electrică, respectiv, un indice de creștere anual mediu de 3,3% între 1983 și 1990 și de 2,6% între 1990 și 2000. În aceste condiții, ponderea energiei electrice în consumul total de resurse energetice va crește în aceste țări de la 15,6% în 1983, la 17% în 1990 și, respectiv, la 20% în anul 2000.

Energia nucleară urmează să crească în echivalent termic de la 156,8 mil. t echivalent țiței în anul 1983, la 318 mil.t echivalent țiței în anul 1990 și la 460 mil. t echivalent țiței în anul 2000. În aceste condiții, ponderea energiei nucleare în consumul total de resurse energetice destinate obținerii electricității va spori de la 13% în 1983, la 21% în 1990 și, respectiv, la 25% în anul 2000.

Hydroc. Proc. 9/1985 M.L.

Unele tendințe de creștere a consumului mondial de îngrășăminte fosfatice

Producătorii de roci fosfatice consideră că în anul 1986 are loc un proces de redresare a producției, după stagnarea din anii 1984 și 1985. Ca urmare, la unele zăcăminte a început extinderea capacităților de producție și de concentrare a rocilor brute.

Pe termen mai lung, se apreciază că consumul mondial de îngrășăminte fosfatice va crește de la 33,3% mil. t P_2O_5 în anul 1983/84, la 40,25 mil. t P_2O_5 în anul 1989/90.

Dintre toate sortimentele de îngrășăminte fosfatice, îngrășămintele complexe NPK vor cunoaște în această perioadă cel mai mare indice de creștere al consumului, de la 7,7 mil. t P_2O_5 în 1983/84, la 10 mil. t P_2O_5 în 1989/90, în acest ultim an ponderea lor în consumul mondial de îngrășăminte fosfatice exprimat în P_2O_5 urmînd să atingă 26%.

Consumul de superfosfat triplu se apreciază că va cunoaște o creștere importantă pe plan mondial, de la 4,6 mil. t P_2O_5 în 1983/84 la 6,5 mil. t P_2O_5 în 1989/90. În aceste condiții, ponderea superfosfatului triplu în consumul mondial de îngrășăminte fosfatice va crește de la 13,8% în 1983/84 la 16,2% în 1989/90.

Consumul de superfosfat simplu va crește pe plan mondial, în aceeași perioadă, cu 1,5 mil. t P_2O_5, atingînd în anul 1989/90 7,3 mil. t P_2O_5, situație în care ponderea acestuia în consumul mondial de îngrășăminte fosfatice se va menține constantă la 18%.

Consumul mondial de fosfat diamonic va spori cu 0,9 mil. t P_2O_5, atingînd în anul 1989/90 5,4 mil. t P_2O_5, menținîndu-și constantă ponderea actuală de 13,9% din consumul mondial.

În ceea ce privește consumul celorlalte îngrășăminte fosfatice (ca de exemplu fosfatul monoamonic, zgurile bazice, etc) ele vor rămîne la nivelul atins în anul 1983/84, respectiv, la 10,5 mil. t P_2O_5.

Indicii de creștere medii sînt foarte diferențiați pe regiuni: în țările dezvoltate din Europa de Vest și America de Nord se apreciază că consumul de superfosfați va scade în următorii cinci ani, aceștia fiind înlocuiți cu îngrășămintele complexe NPK.

Fosfatul diamonic a atins un vîrf de consum în țările vest-europene în anul 1979/80, urmînd ca la sfîrșitul acestui deceniu consumurile de fosfat diamonic să se reducă la jumătate. Scăderi mai mici de consum se întrevăd și în America de Nord, în timp ce în Asia și în Africa fosfatul diamonic și superfosfatul triplu vor continua să fie principalele îngrășăminte fosfatice utilizate.

Considerînd consumul din anul 1979/80 = 100, în tabelul 1 se indică consumul realizat în anul 1983/84 și cel prevăzut a se realiza în anul 1989/90 pe zone geografice, precum și totalul mondial pentru principalele sortimente de îngrășăminte fosfatice.

În toate zonele geografice se prevăd creșteri de consum la îngrășămintele complexe, NPK. Îngrășămintele simple, pentru care există o mai bogată experiență la aplicare, vor cunoaște o creștere a consumului cu precădere în țările în curs de dezvoltare. Fabricarea acestora (în principal, a superfosfatului simplu) implică investiții specifice mai mici, iar tehnologiile folosite sînt mai ușor de realizat în țările în curs de dezvoltare, lipsite, în general, de o experiență industrială. Fosfatul diamonic, care reprezintă o fază intermediară între îngrășămintele simple și cele complexe, el va cunoaște importante creșteri de consum în țările în curs de dezvoltare (în anul 1989/90 atingînd în comparație cu 1979/80 o creștere de 318% în Asia și de 286% în Africa).

La acest îngrășămînt, ca și la superfosfatul simplu și triplu, încă de la sfîrșitul anului trecut s-a înregistrat o ușoară creștere a prețurilor cu cîțiva dolari/t, ca urmare a cererii de produse la care s-a manifestat o creștere. Nu același fenomen s-a remarcat la îngrășămintele complexe, unde lipsa de noi cereri a făcut ca prețul să rămînă constant. Se speră ca, în cursul acestui an, ca urmare a creșterii prețurilor la fosfatul diamonic, să crească în mod corespunzător și prețul îngrășămintelor complexe NPK.

Phosph. & Potass. 139/1985 M. L

Tabelul 1

	Superfosfat simplu		Superfosfat triplu		Fosfat diamonic		Îngrășăminte complexe NPK	
	1983/84	1989/90	1983/84	1989/90	1983/84	1989/90	1983/84	1989/90
Europa de Vest	59	56	91	92	52	41	111	146
Europa de Est	116	143	109	152	97	129	103	130
Africa	133	235	155	315	126	286	107	172
America de Nord	71	54	78	69	103	98	90	132
America Latină	89	145	65	109	54	126	89	141
Asia	146	170	484	777	261	318	97	117
Orientul Mijlociu	55	152	52	81	—	—	260	1087
Oceania	69	78	144	162	184	224	239	285
Total mondial	110	135	109	153	118	143	102	138

• tehnico-ştiinţifice

Procedee de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă

Datorită faptului că rocile fosfatice conţin o gamă largă de impurităţi ce variază de la un zăcămînt la altul, acidul fosforic fabricat din acestea pe cale umedă conţine în mod inerent o mare parte de impurităţile existente în roca din care a fost fabricat. Din aceste motive, acidul fosforic obţinut pe cale umedă nu este folosit în afara industriei de îngrăşăminte, pentru scopuri alimentare, în industria detergenţilor şi în sectoarele care solicită un acid fosforic pur, unde se utilizează acid fosforic obţinut pe cale termică, respectiv din fosfor elementar, care rezultă în stare pură.

Cantităţile mari de energie pe care le consumă acidul fosforic obţinut pe cale termică şi creşterea costului acesteia în ultimul deceniu şi jumătate, au dus, în ultimii ani la elaborarea unor procedee de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă, în vederea extinderii utilizării acestuia în toate sectoarele consumatoare de acid fosforic. Desigur, cercetările au fost laborioase, încercîndu-se punerea la punct a unor procedee de purificare specifice fiecărui domeniu de utilizare, în parte. Impurităţile solide sînt eliminate în toate cazurile prin tehnici de separare. Pentru industria alimentară şi pentru acidul fosforic termic, trebuie controlate limitele de ioni de calciu, de magneziu, de sulfat de fier şi de urme de alte metale, de fluor, de metale grele, ca mercurul plumbul şi arsenul, precum şi substanţele organice.

S-au încercat diferite tehnici de purificare, ca: răşinile schimbătoare de ioni, de cristalizare a acidului ortofosforic şi de cristalizare a fosfatului de bor din care se poate obţine acid fosforic purificat, precum şi o purificare cu ajutorul unui aduct de uree.

Cele mai indicate procedee de purificare s-au dovedit însă a fi tehnicile de purificare cu ajutorul solvenţilor, care pot fi folosite în două direcţii, şi anume, pentru precipitarea impurităţilor, sau pentru extracţia acidului fosforic pur din cel brut. În primul procedeu se utiliza în acest scop un solvent miscibil cu apa, care precipita din soluţie majoritatea impurităţilor insolubile, dar, mai tîrziu, s-a extins metoda de extracţie cu solvenţi care a devenit aplicabilă pe scară largă, industrială.

Extracţia cu solvenţi este aparent un procedeu simplu, în care acidul fosforic este amestecat intim cu un solvent organic nemiscibil cu apa, în care are loc extracţia acidului fosforic. După separarea celor două faze, faza apoasă, conţinînd majoritatea impurităţilor, precum şi cantităţi mici de acid fosforic, este trimisă la fabricarea superfosfatului, în timp ce faza organică, conţinînd acid fosforic este trimisă la reextragerea acestuia cu recuperarea solventului. Acidul reextras are un conţinut mult mai mic de impurităţi decît cel brut.

Au fost testaţi mai mulţi solvenţi pentru extracţia acidului fosforic, cei mai importanţi fiind următorii:

- metilizobutilcetonă;
- diizopropileter;
- diizopropileter-butanol;
- *n*-butanol;
- izobutanol;
- tributilfosfat;
- tributilfosfat-izobutanol;
- propanol;
- heptanol.

Pentru a putea fi un solvent bun, coeficientul de extracţie (raportul dintre cantitatea de acid extras în solvent şi cantitatea de acid rămasă în apă) trebuie să fie cît mai mare, în paralel cu o bună selectivitate a solventului, care nu trebuie să dizolve impurităţile.

Solvenţii studiaţi se împart în două categorii, şi anume:

— solvenţi nemiscibili cu apa şi solvenţi cu o solubilitate foarte mică în apă ca, de exemplu, butanolul, izobutanolul, izopropanolul etc.

Deşi ambele categorii de solvenţi, au fost utilizaţi pe scară industrială, trebuie menţionat faptul că cei din ultima categorie prezintă o serie de dezavantaje (volumul mare de spălări a fazei organice, care diluează produsul; recuperarea solventului prin distilare sau rectificare, care duce la creşterea consumurilor energetice, eliminarea urmelor de solvent din efluenţi etc).

Procedeul IMI din Israel este unul din cele mai vechi procedee de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă, cu ajutorul solvenţilor.

Dacă acidul fosforic brut conţine 53—55% P_2O_5, 2—3,5% SO_4 şi maximum 1,5% fier şi 1,5% impurităţi solide, el nu trebuie decantat înainte de purificare.

Procedeul IMI este pus la punct în două variante, şi anume, varianta I cu un singur solvent (izopropileter) şi varianta a II-a, cu un amestec de solvenţi (85% de izopropileter şi 15% butanol) acesta din urmă ducînd la creşterea randamentului de extracţie, dar şi la creşterea valorii instalaţiei şi a costurilor de producţie.

În acest procedeu, acidul fosforic brut este contactat cu solventul (diizopropileter) la temperaturi joase (0—2°C) într-un extractor, în care acidul fosforic trece, în majoritate, din faza apoasă în faza de solvent care se separă. Acidul rezidual rămas în faza apoasă după extragere împreună cu impurităţile este destinat fabricării de îngrăşăminte fosfatice.

Extrasul este spălat în contracurent cu acid fosforic, care este retrimis la faza de extracţie, în timp ce solventul este amestecat cu apă la temperatura de 30°C, pentru dizolvare în apă a acidului fosforic purificat existent în solvent. Urmele de solvent atît din acidul fosforic cît şi din faza apoasă sînt eliminate prin striparea acestora cu abur sub vid.

Procedeul descris permite funcţionarea instalaţiilor cu o capacitate de pînă la 50% din cea nominală.

Tabelul 1

	Un singur solvent	Amestec de solvenţi
Apă de proces, m^3	0,55	0,7
Apă de răcire, m^3	120	125
Solvent, kg	2,5	3,0
Abur (5 at), t	0,8	1,0
Energie electrică, kWh	95	80
Acid fosforic brut,	1,67	1,25

Manoperă directă: 4 oameni pe schimb în ambele variante
Manoperă de întreţinere: 1 om pe schimb în ambele variante.

Tabelul 2

	Acidul purificat	Acidul rezidual (un singur solvent)	Acidul rezidual (amestec de solvenţi)
P_2O_5, %	61,25	42	38
SO_4, %	0,81	5	7,5
Fier, %	58 p.p.m.	2	4
Aluminiu, %	2 p.p.m.	1,5	3
Magneziu, %	7 p.p.m.	0,5	1
Fluor, %	0,07	2	3

În tabelul 1 se indică consumul specific de utilităţi şi manoperă /t P_2O_5 pentru o instalaţie de purificare de 50 000 t/an P_2O_5 pornind de la un acid brut de 53–55% P_2O_5 şi permiţind obţinerea unui acid purificat de 48% P_2O_5.

În tabelul 2, se indică compoziţia acidului fosforic purificat şi cea a acidului fosforic rezidual în cazul folosirii unui singur solvent sau a unui amestec de solvenţi.

Procedeul belgian Prayon de purificare a acidului fosforic prin extracţie cu solvenţi foloseşte un amestec de diizopropileter şi tri-*n*-butilfosfat, după ce, în prealabil, acidul fosforic brut a fost supus unui pretratament, care să elimine impurităţile care afectează coeficientul de absorbţie al acidului fosforic între faza organică şi cea apoasă ca fluorul, anionul SO_4 şi arsenul.

Solventul folosit are o mare selectivitate pentru acidul fosforic şi o viscozitate mică, ce permite separarea uşoară a fazelor, ceea ce duce, de fapt, la eliminarea operaţiei de distilare a solventului. Solventul folosit permite obţinerea unui acid fosforic concentrat şi cu o puritate avansată. Pretratamentul acidului fosforic destinat purificării prin acest procedeu depinde de compoziţia acidului brut şi de exigenţele de calitate solicitate acidului fosforic purificat. În general, în pretratament eliminarea sulfaţilor se face prin adăugarea în acid de rocă fosfatică fin măcinată, iar eliminarea substanţelor solide sau a substanţelor organice se realizează folosind agenţi de floculare (şlamul reciclîndu-se la instalaţia de acid fosforic). Fluorul se elimină prin adausul de silice în timpul evaporării.

În general, acidul brut supus purificării are după pretratament următoarea compoziţie: P_2O_5% 58–60; SO_4% ⩽ 0,25; F% ⩽ 0,27; As p.p.m. < 1.

Purificarea propriu-zisă a acidului prin acest procedeu cuprinde următoarele patru faze: extracţia cu solvent, reextracţia şi separarea solventului de acidul purificat, decolorarea şi concentrarea.

La extracţie, se folosesc patru volume de solvent (50–95% deizopropileter şi 5–50% tri-*n*-butilfosfat) pentru un volum de acid brut la temperatura de 5–25°C. După amestecare, se separă două faze, şi anume, o fază apoasă, conţinînd majoritatea impurităţilor, (care este trimisă la un evaporator pentru recuperarea solventului antrenat şi a acidului rezidual destinat fabricării de îngrăşăminte), şi o fază organică, care este trimisă la o reextracţie a acidului cu apă şi recuperarea solvenţilor care se reciclează. Soluţia de acid purificat este supusă unei stripări, pentru eliminarea urmelor de solvent şi apoi substanţele organice sînt eliminate prin absorbţia pe cărbune activ. Soluţia de acid astfel purificată este supusă concentrării cu ajutorul unui evaporator cu vid. Acidul rezultat, denumit Prayphos, P, este supus unei defluorurări pentru obţinerea unui acid alimentar denumit Prayphos P_5. Acesta, după o nouă purificare devine acid fosforic farmaceutic.

Tabelul 3

	Prayphos P	Prayphos P_5	Prayphos farmaceutic
H_3PO_4	75–80	75–80	75–85
F, p.p.m.	150–250	< 10	< 10
Fe, p.p.m.	20–40	< 20	< 20
As, p.p.m.	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Hg, p.p.m.	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb, p.p.m.	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cd, p.p.m.	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cu, p.p.m.	< 1	< 1	< 1
Cr, p.p.m.	< 3	< 2	< 2
Ni, p.p.m.	< 2	< 1	< 1
Substanţe organice solubile	urme	urme	lipsă

Tabelul 4

	Acid brut	Acid purificat		Stratul apos	
		I	II	I	II
P_2O_5, %	50,1	60	60	2,4	14,5
H_2SO_4, %	3,45	75 p.p.m.	35 p.p.m.	16,3	3,3
Fe, %	0,92	13 p.p.m.	18 p.p.m.	0,98	1,06
Al, %	0,42	13 p.p.m.	20 p.p.m.	nedeterminate	
F, %	0,42	5 p.p.m.	5 p.p.m.	nedeterminate	
As, %	nedeterminat	1 p.p.m.	1 p.p.m.	nedeterminate	
Calciu	nedeterminat	4 p.p.m.	12 p.p.m.	nedeterminate	
Culoare	nedeterminat	10 apha	10 apha	nedeterminate	

Compoziţia celor trei acizi menţionaţi este indicată în tabelul 3.

Mai jos, se indică consumurile specifice de utilităţi pe t/P_2O_5 purificat, pornind de la un acid fosforic brut de 58–60%P_2O_5 şi obţinînd un acid fosforic purificat de 85% P_2O_5 cu un randament de 70–95% şi un acid fosforic rezidual cu o concentraţie de 42% P_2O_5 şi un randament de 5–30% din cantitatea totală cu acid fosforic brut supusă purificării:

- abur, t: 1,5
- energie electrică, kWh: 130
- solvent, kg: 2,5
- apă de proces, m³ 4
- apă de răcire, m³ 80
- manoperă: 2 operatori şi 1 şef de instalaţie/schimb.

Procedeul francez Centrale Liqneur foloseşte un unic solvent, tributilfosfatul. Procedeul a fost elaborat în mai multe variante, în funcţie de calitatea impusă acidului fosforic purificat de către beneficiar.

În toate cazurile, acidului fosforic brut conţinînd 40–50% P_2O_5 este supus unei decantări (dacă este necesar) şi unei decolorări, înainte de a fi supus purificării prin extracţie cu solvent. În timpul extracţiei, acidului fosforic i se adaugă mici cantităţi de acid sulfuric. Întrucît solventul extrage împreună cu acidul fosforic şi anumite cantităţi de impurităţi (acid sulfuric, acid fluosilicic, fier şi arsen), ca şi în alte procedee, trebuie introdusă o operaţie de stripare, care, în funcţie de impurităţile ce trebuie eliminate se face fie cu apă (pentru eliminarea sărurilor) fie cu acid purificat diluat. În timpul stripării, se adaugă hidroxid de sodiu.

Stratul de solvent astfel purificat este trimis la o reextracţie unde acidul fosforic este recuperat, fie cu acid prin adaus de apă, fie ca fosfat monosodic, prin adaus de hidroxid sau carbonat de sodiu. În ultima variantă, stratul apos conţine 26% P_2O_5. În prima variantă acidul fosforic rezultat este tratat cu sulfură de sodiu sau hidrogen sulfurat pentru eliminarea arsenului şi apoi concentrat şi defluorurat pentru obţinerea unui acid fosforic alimentar cu 62% P_2O_5.

Cele două variante (din care rezultă, pe de o parte, fosfat monosodic, iar pe de altă parte acid fosforic) diferă între ele printr-o extracţie de săruri suplimentară.

Procedeul permite conducerea procesului astfel că în final să se obţină un grad de extracţie de 95% sau de 77% al P_2O_5, în ultima variantă acidul fosforic rezultat avînd o concentraţie mai mare decît în prima. În oricare din variante, stratul apos rezultat de la prima extracţie poate fi reciclat la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

În tabelul 4, se indică compoziţia acidului fosforic brut şi a celui purificat în varianta cu grad de extracţie de 95% (I) şi în varianta cu grad de extracţie de 77% (II). În aceleaşi variante se prezintă şi compoziţia stratului apos rămas după extracţie.

Consumurile specifice de materii prime, manoperă şi utilităţi pe t de P_2O_5 purificat sînt indicate în tabelul 5.

Tabelul 5

	Varianta I	Varianta II
P_2O_5, t	1,063	1,313
H_2SO_4, t	0,22	0,005
NaOH, t	0,075	0,050
Solvent, t	0,002	0,002
Abur, t	1,8	1,8
Apă de răcire	40	40
Apă deduri-zată, m^3	3	3

Manoperă: 2 operatori pe schimb în ambele variante.

Aplicarea practică a procedeelor de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă prin extracţie cu solvenţi a devenit, în ultimul timp, o variantă mai eficientă din punct de vedere energetic pentru obţinerea acidului fosforic alimentar, tehnic şi farmaceutic, creşterea consumului acestor sortimente fiind acoperită în măsură tot mai mare prin extinderea şi perfecţionarea procedeelor de extracţie cu solvenţi, în conjunctura actuală şi de perspectivă, fabricaţia acidului fosforic din fosfor nemaiprezentînd interes economic.

Phosph. & Potass. 139/1985 M.L.

Catalizatori utilizaţi în sinteza amoniacului

La producerea de amoniac cu consum scăzut de energie, un rol important au catalizatorii. Componentul principal al catalizatorului s-a dovedit a fi fierul, deoarece, în comparaţie cu alte substanţe, cum ar fi osmiul, uraniul şi ruteniul, este mai ieftin şi mai sigur. În general se utilizează magnetita (Fe_3O_4), care este apoi redusă, fie cu hidrogen, fie cu gaz de sinteză, la fier metalic, care este forma activă.

Chemisorbţia azotului pe fier este rapidă şi se crede că această treaptă determină viteza sintezei generale.

Promotorii principali utilizaţi în catalizator sînt alumina (Al_2O_3) şi potasiul. Prima previne sinterizarea, pe cînd al doilea face să crească activitatea intrinsecă a fierului. Deşi s-a utilizat un mare număr de alţi oxizi metalici ca promotori, numarul celor cu importanţă practică este mult limitat.

Oxidul de magneziu (MgO) şi silicea (SiO_2) fac să crească stabilitatea catalizatorului la temperatură înaltă şi rezistenţa la otrăviri, dar pot reduce activitatea catalizatorului. De asemenea, se poate utiliza oxidul de calciu, dar uneori se impune un conţinut redus de CaO şi MgO.

În mulţi catalizatori industriali, componenţii activi sînt pe un suport format dintr-un material inert, cum este silicea poroasă, care este utilizată în catalizatorul de oxidare a bioxidului de sulf. În ultimul timp a fost propus grafitul ca material pentru suport.

Pentru sinteza amoniacului, catalizatorul trebuie să aibă anumite proprietăţi: activitate mare, rezistenţă la otrăvuri, proprietăţi mecanice bune şi o cădere de presiune scăzută.

Activitatea catalizatorului este legată de numărul de cristaliţi disponibili, pe care poate fi iniţial chemisorbit azotul. Fierul produs în timpul reducerii catalizatorului este poros, acesta fiind un factor important în activitatea finală a catalizatorului. De asemenea, el are o suprafaţă specifică mai mare (15—20 m^2/g) decît catalizatorul neredus (1 m^2/g). Deşi o suprafaţă specifică mare duce la o activitate mare, datorită prezenţei promotorilor, nu este necesar să se facă o legătură directă între suprafaţa specifică şi activitate, deoarece reacţia de sinteză depinde la fel de bine de difuziunea gazoasă în pori, şi cristaliţii de fier pot fi blocaţi de promotori. Aceştia pot acoperi o parte substanţială din suprafaţa fierului, uneori pînă la 90%, dar suprafaţa specifică disponibilă şi activitatea catalizatorilor cu promotori sînt mult mai mari decît cele ale fierului fără promotori.

Cu timpul, activitatea catalizatorului scade, şi aceasta depinde de diferiţi factori, cum sînt: temperatura, presiunea de exploatare şi puritatea gazului de sinteză. În general, ea scade foarte încet şi este foarte greu să se stabilească cînd a ajuns la un nivel inacceptabil şi catalizatorul trebuie înlocuit, deoarece acest lucru depinde mai mult de factorii economici externi, decît de cerinţele tehnologiei.

Preţul energiei şi preţul pe piaţă al amoniacului sînt două exemple care pot influenţa momentul schimbării catalizatorului. În cazul unui preţ ridicat al energiei, este necesar un randament de conversie mare şi, deci, va fi mai avantajos să se înlocuiască catalizatorul pentru a se mări randamentul producţiei.

Otrăvirea catalizatorului, în general, se poate datora impurităţilor conţinute de gazul de sinteză, dar poate rezulta şi ca urmare a reducerii incorecte a catalizatorului. Oxigenul şi compuşii care conţin oxigen, cum sînt H_2O, CO şi CO_2, sînt, de asemenea, otrăvuri. Prezenţa oxigenului poate duce la sinterizare catalizatorului; în special, la temperaturi mai mari, sinterizarea creşte odată cu creşterea nivelului de apă, şi aceasta duce la o permanentă pierdere în activitate. Alte otrăvuri ale catalizatorului sînt sulful, fosforul, clorul şi arsenul. De asemenea, catalizatorul poate fi otrăvit în timpul procesului de reducere, cînd se formează apă.

Activitatea catalizatorului este influenţată şi de dimensiunea particulei catalizatorului. Alegerea dimensiunii particulei influenţează căderea de presiune de-a lungul catalizatorului. În plus, dimensiunea particulei şi proiectul stratului de catalizator concură în determinarea atît a căderii de presiuni, cît şi a caracteristicilor de curgere a gazului. A fost examinată şi forma catalizatorului, care în general este neregulată. S-a reuşit să se obţină catalizatori sferici, care se pare că sînt avantajoşi din punctul de vedere al căderii de presiune şi al îmbunătăţirii curgerii gazului.

Se fac cercetări continue pentru îmbunătăţirea catalizatorului pentru sinteza amoniacului. Scopul principal al unui nou catalizator este fie să crească (în aceleaşi condiţii de exploatare) conversia în amoniac, fie să se obţină aceeaşi conversie, dar în condiţii de exploatare mai blînde (presiune şi temperatură scăzute). Astfel, societatea ICI din Anglia a pus la punct un catalizator care este utilizat în procedeul său AMV şi care lucrează la presiune scăzută (aproximativ 70—80 bari). Societatea Haldor Topsoe a pus la punct un catalizator care are o activitate cu 50—100% mai mare decît catalizatorii clasici. Societatea British Petroleum a pus la punct un catalizator cu promotori de rubidiu sau potasiu, care conţine un complex de ruteniu—carbonil şi utilizează ca suport grafitul.

Nitrogen nr. 158, noiemb.—dec. 1985, p. 28 L.B.

Îmbunătăţirile fabricării acidului fosforic prin procedeul dihidrat

Procedeul Prayon de fabricare a acidului fosforic cu formare de sulfat de calciu dihidrat este aplicat industrial de circa 30 de ani. Experienţa acumulată de-a lungul acestei perioade a permis îmbunătăţirea lui, pînă în prezent realizîndu-se trei generaţii de procedee. Compania belgiană elaboratoare a acestor procedee a anunţat recent punerea la punct a unui nou procedeu, de generaţia a patra. În această nouă variantă, s-au adus îmbunătăţiri în amestecarea masei de reacţie, în răcirea şlamului şi în proiectarea filtrelor de separare a dihidratului, în vederea asigurării unor condiţii optime de creştere a unor cristale mari de ghips, fără o nucleaţie excesivă. În procedeul Mark IV se foloseşte un reactor multicompartimentat, în care fiecare compartiment este echipat cu un dispozitiv special de amestecare, care asigură o mare viteză de circulaţie a masei de reacţie, situaţie în care şlamul format este mult mai uniform. Fiecare amestecator are palete de tip helicoidal la bază şi la mijloc şi un alt set de palete la partea superioară. Paletele de la baza amestecătorului asigură dispersia rocilor fosfatice şi a acidului sulfuric, cele de la mijloc asigură omogenizarea amestecului, iar cele de la partea superioară previn apariţia spumelor şi asigură curgerea şlamului. Dispozitivul de amestecare a fost astfel conceput încît cu o putere instalată de numai 150 C.P. se asigură desfăşurarea optimă a procesului într-un volum de compartiment de 200 m^3. Pentru răcirea şlamului, se foloseşte un răcitor rapid, care coboară temperatura acestuia cu numai 2°C, situaţie ce permite formarea de cristale mari, întrucît nucleaţia spontană este redusă la minimum.

Ca urmare a acestor perfecţionări ale utilajelor, procedeul Mark IV este apt să prelucreze roci fosfatice de compoziţii diferite, asigurînd un grad de recuperare

a P_2O_5 din roci de 96—97%, chiar şi în cazul unor roci sărace. Durata de reacţie este în acest procedeu de 3h, iar consumul de energie este mai redus în comparaţie cu procedeele anterioare. În paralel cu perfecţionarea procedeului dihidrat, compania Prayon a dezvoltat şi procedeul dihidrat-hemihidrat, în care sulfatul de calciu se formează iniţial sub formă de hidrat, care, după separarea acidului, este recristalizat sub formă de hemihidrat.

În acest procedeu, se asigură randamente mari de recuperare a P_2O_5 existent în roca fosfatică, se obţine prin filtrare un acid fosforic mai concentrat (31—33%)P_2O_5) iar sulfatul de calciu obţinut este de calitate superioară. Hemihidratul format se autousucă, ca urmare a recristalizării lui din dihidrat. Imbunătăţirile aduse în ultimii ani acestui procedeu au permis obţinerea prin filtrare a unui acid fosforic brut cu 33—38% P_2O_5 randamentul de recuperare a P_2O_5 din roci atingînd 98,5%. Procedeul dihidrat-hemihidrat îmbunătăţit este foarte indicat în zonele în care costul energiei este mare. În cadrul acestui procedeu, există mai multe variante, în funcţie de calităţile impuse hemihidratului în vederea valorificării lui.

Phosph. & Potass. nr. 139/1985 M.L.

Un nou procedeu pentru fabricarea anhidridei maleice din butan

Compania Lummus Crest în colaborare cu Alusuisse au pus la punct un nou procedeu de fabricare a anhidridei maleice în pat fluidizat din *n*-butan, care prezintă avantaje economice substanţiale, în comparaţie cu procedeele convenţionale de fabricare a anhidridei maleice prin oxidare cu aer a benzenului în reactoare cu pat fix. Noul procedeu denumit Alma este aplicat pe scară industrială şi prezintă următoarele avantaje principale:

— folosirea *n*-butanului ca materie primă;
— folosirea unui reactor în pat fluidizat;
— recuperarea continuă a anhidridei maleice formată, folosind un solvent organic.

Comparaţia tehnologică şi economică a procedeului Alma se face cu procedeul convenţional de obţinere a anhidridei maleice din *n*-butan, în pat fix, după părerea autorilor, o comparaţie cu procedeul de oxidare a benzenului nefiind justificată, întrucît acesta, total depăşit, nu mai este aplicat în instalaţii noi.

În procedeul convenţional de fabricare a anhidridei maleice din *n*-butan în pat fix, *n*-butanul, după ce trece printr-un evaporator, este amestecat cu aerul, înainte de a fi introdus în reactor.

Prepararea amestecului implică precauţii speciale, pentru a se evita riscul de explozie. Reactorul folosit este vertical, cu fascicul tubular, spaţiul tubular fiind umplut cu granule de catalizator. În spaţiul intertubular circulă un amestec de săruri topite, care au rolul de a prelua căldura de reacţie şi de a o valorifica în exteriorul reactorului, sub formă de abur. Întrucît sistemul de preluare a căldurii în acest sistem de reactoare nu poate asigura o perfectă omogenitate creîndu-se, în mod inerent, puncte mai fierbinţi, pentru a se evita pericolul unei explozii, proporţia de butan în amestec trebuie menţinută sub limita inferioară de explozie, respectiv sub 2% moli.

Un alt dezavantaj al reactoarelor în pat fix este acela al limitării capacităţii de producţie, aceasta putînd varia pentru un singur reactor între 20 şi 25 000 t/an anhidridă maleică. Trebuie menţionat faptul că un reactor cu fascicul tubular cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an anhidridă maleică are fasciculul alcătuit din 25 000 ţevi şi fiecare ţeavă trebuie umplută cu catalizator în mod perfect omogen, căci în caz contrar în ţevile umplute mai mult (sau în anumite zone ale acestora) se pot crea puncte fierbinţi generatoare de explozie.

După trecerea prin reactor, gazele sînt răcite la o temperatură uşor superioară celei de condensare a anhidridei maleice, cu recuperarea căldurii. O răcire suplimentară într-o altă serie de răcitoare suplimentarea permite condensarea anhidridei maleice într-o proporţie de circa 50% din cea formată în reactor. Restul de anhidridă maleică existentă în gaze este recuperată prin spălarea gazelor cu o soluţie apoasă de acid maleic într-un scruber. Soluţia constructivă şi modul de exploatare a răcitoarelor suplimentare sînt hotărîtoare pentru funcţionarea satisfăcătoare a întregii instalaţii. O serie de pierderi sînt determinate şi de dizolvarea anhidridei maleice în apă, unde se formează mici cantităţi de acid fumaric ca subprodus.

După eliminarea completă a anhidridei maleice din gaze, acestea sînt incinerate. Gazele supuse incinerării sînt foarte diluate cu azot (datorită concentraţiei iniţiale mici de butan în gaze) aşa încît arderea lor trebuie făcută catalitic pentru a reduce la minimum utilizarea unui combustibil auxiliar. Căldura rezultată este recuperată, ca de altfel toate căldurile reziduale din proces, valorificarea acestora avînd o pondere importantă în costul anhidridei maleice. Din soluţie, anhidrida maleică se separă prin distilarea azeotropă a acidului maleic. După eliminarea apei, anhidrida maleică brută se supune unei noi distilări, pentru separarea acesteia de produsele mai volatile şi mai grele rezultate din reacţie. Principalele dezavantaje ale acestui procedeu sînt investiţia specifică mare şi consumul mare de energie.

În acest scop, s-au introdus în procedeul Alma reactorul în pat fluidizat care reduce considerabil investiţia specifică şi un sistem de recuperare a anhidridei maleice în absenţa apei, care reduce consumurile energetice.

O variantă intermediară între procedeul descris şi procedeul Alma constă din menţinerea reactorului cu pat fix şi din introducerea unui sistem anhidru de recuperare a anhidridei maleice, această variantă fiind pusă la punct şi aplicată în compania Alusuisse-Italia înaintea realizării procedeului Alma. În această variantă, ca de altfel şi în procedeul Alma recuperarea selectivă a anhidridei maleice din gazele de reacţie se face prin absorbţie cu ajutorul unui solvent anhidru, situaţie în care se aduce procedeului convenţional următoarele îmbunătăţiri:

— un grad de purificare mai ridicat, depăşind 98,5%;
— o reducere a consumului de abur cu 65%;
— o reducere a cantităţilor de efluenţi lichizi;
— un sistem de operare continuu al instalaţiei;
— investiţii specifice mai reduse.

Procedeul Alma, în care reacţia are loc în pat fluidizat, iar absorbţia anhidridei maleice într-un solvent anhidru, constituie încununarea eforturilor de cercetare axate pe reducerea cheltuielilor de fabricaţie a anhidridei maleice.

În acest procedeu, reactorul în pat fluidizat funcţionează în condiţii izoterme, chiar dacă butanul şi aerul sînt introduse separat la o concentraţie apropiată de cea stoichiometrică (circa 4% vol). În acest reactor, pericolul creării unor zone fierbinţi în reactor este înlăturat, iar introducerea separată a celor doi reactanţi elimină posibilitatea unei explozii în sistemul de alimentare a reactorului, întrucît patul fluidizat constituie un opritor de flăcări optime pentru reactor.

Utilizarea celor doi reactanţi la proporţii aproape stoichiometrice în reactor reduce volumul de aer introdus, fapt ce prezintă următoarele avantaje:

— reduce debitul compresorului de aer (cu reducerea corespunzătoare a investiţiilor), precum şi consumul de abur al turbinei cu contrapresiune care îl acţionează;
— reduce volumul şi, respectiv, diametrul reactorului, reducînd investiţia în mod corespunzător;
— reduce diametrul instalaţiei de absorbţie a anhidridei maleice;
— permite incinerarea termică şi nu catalitică a gazelor reziduale renunţîndu-se astfel la consumul de combustibil suplimentar.

Reactorul în pat fluidizat (de tip cilindric, vertical) este o construcţie relativ simplă, ce poate fi executată în orice cazangerie cu costuri sensibil mai reduse decît reactorul cu fascicul tubular, cu catalizator, în pat fluidizat. În plus, reactoarele în pat fluidizat pot fi construite şi la diametre mari în mod corespunzător cu capacitatea de producţie a liniei tehnologice (care, în cazul reactoarelor cu fascicul tubular, era limitată de imposibilitatea asigurării unei răciri omogene, cînd numărul ţevilor din fascicul era prea mare).

De asemenea, schimbarea unei şarje de catalizator într-un reactor în pat fluidizat nu durează decît o zi (în reactoarele cu fascicul tubular, cîteva săptămîni) şi este posibilă adăugarea unor mici cantităţi de catalizator proaspăt chiar în timpul funcţionării reactorului, în

cazul în care se observă o scădere a activității acestuia ca urmare a sfărîmării lui în timpul utilizării. În procedeul Alma, pierderile prin sfărîmare sînt foarte reduse datorită rezistenței deosebite a catalizatorului la sfărîmare.

Recuperarea continuă a anhidridei maleice formate cu ajutorul unui solvent constituie cel de-al doilea punct de atracție a procedeului. Eliminarea apei din această operație duce la reducerea importantă a consumului de abur.

În procedeul Alma, solventul organic folosit are un punct de fierbere mai ridicat decît anhidrida maleică, așa încît numai o mică cantitate de anhidridă maleică dizolvată se pierde prin evaporare. În plus, eliminarea apei din sistemul de recuperare a anhidridei maleice duce la eliminarea formării de subproduse. În consecință, întreaga producție de anhidridă maleică rezultată din reactor poate fi separată în mod economic printr-o singură absorbție, eliminîndu-se astfel dificultățile ce apar în operația de răcire suplimentară din instalațiile ce folosesc procedee convenționale.

Este interesantă, ca exemplu, evoluția acestui procedeu pe o perioadă de numai 15 ani. Astfel, în perioada 1969–1975, compania italiană Alusuisse a efectuat cercetările de laborator pentru obținerea anhidridei maleice din fracțiunea C_4 (butilene, butan) într-un reactor în pat fix. Rezultatele din faza de laborator odată încheiate, în perioada 1975–77 s-a experimentat procedeul cu pat fix într-o instalație semiindustrială. În perioada 1978–80, s-a elaborat procedeul de recuperare a anhidridei maleice cu un solvent anhidru. În anii 1980/83, s-au adus îmbunătățiri catalizatorilor pentru trecerea fracțiunii C_4 la anhidridă maleică în pat fix.

În paralel, în anii 1981–82 compania Lummus a cercetat noi catalizatori pentru oxidarea fracțiuni C_4 la anhidridă maleică în pat fluidizat. În perioada 1983–1984, s-a trecut la proiectarea și construcția unei instalații semiindustriale prin procedeul Alma. La începutul anului 1984, a început fabricarea industrială a catalizatorului Alma și a fost pusă în funcțiune instalația semiindustrială de fabricare a anhidridei maleice prin procedeul Alma. În anii 1984–85, s-au adus noi îmbunătățiri procedeului Alma și s-a trecut la proiectarea unei instalații industriale pentru fabricarea anhidridei maleice prin acest procedeu. Instalația semiindustrială folosită dispunea de o capacitatea de producție de 3 000 t/an anhidridă maleică. În această instalație, prin parametrii studiați s-a urmărit perfecționarea următorilor factori:

– mărimea particulelor de catalizator;
– îmbunătățirea echipamentelor interioare ale reactorului (pentru asigurarea omogenității reactanților și a schimbătoarelor de căldură);
– determinarea înălțimii optime a patului fluidizat;
– determinarea presiunii optime de lucru;
– determinarea concentrației de butan;
– determinarea temperaturii optime a patului fluidizat.

Deși pe baza rezultatelor obținute s-a trecut la proiectarea unei instalații industriale, cercetările axate pe îmbunătățirea calității catalizatorilor continuă.

Analiza economică a procedeului s-a efectuat în comparație cu două variante anterioare, și anume:

Cazul I – reactor în pat fix și recuperarea anhidridei maleice cu apă.

Cazul II – reactor în pat fix și recuperarea anhidridei maleice cu un solvent anhidru.

Pentru o instalație de anhidridă maleică cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, în prețuri 1985, se iau ca prețuri ($) pentru materiile prime și utilități următoarele prețuri:

– butan (96%) 304 $/t
– ortoxilen 352 $/t
– anhidrida maleică 900 $/t
– combustibil 18 $/1 000 kcal
– energia electrică 50 $/1 000 kWh
– abur (15 at) 1 540 $/t
– abur (3,5 at) 1320 $/t
– apă de răcire 0,026 $/m³
– apă demineralizată 0,132 $/m³
– gaz inert 0,26 $/Nm³

Costul tonei de anhidridă maleică scade de la 761 $ în cazul I (procedeul convențional) la 661 $/t, în cazul al II-lea și, respectiv, la 574 $/t în cazul obținerii anhidridei maleice prin procedeul Alma. Dacă se compară costurile procedeului Alma cu cele ale procedeului convențional (folosind numai butanul ca materie primă), se desprinde concluzia că aplicarea procedeului Alma permite reducerea prețului de cost al anhidridei maleice cu aproape 200 $/t, respectiv cu circa 25%. O comparație între costul anhidridei maleice obținute prin procedeul Alma și cel al anhidridei maleice obținute prin oxidarea benzenului cu aer în reactor catalitic cu pat fix, folosind pentru separarea anhidridei maleice metoda de absorbție în apă, duce la concluzia că procedeul Alma este și mai avantajos. Dacă se ține seama de faptul că autorii procedeului Alma (deși îl oferă pentru licență) menționează că aceasta este susceptibil de îmbunătățiri ca urmare a cercetărilor ce se desfășoară și în prezent, se ajunge la concluzia că pînă la sfîrșitul acestui deceniu, cînd noul procedeu se va extinde pe scară industrială, vechiul procedeu de oxidare a benzenului și de recuperare a anhidridei ftalice cu apă va deveni atît de necompetitiv încît instalațiile respective vor trebui dezafectate.

Hydroc. Proc. 9/1985 M.L.

Producerea acidului sulfuric

Societatea Atochem din Franța și Sumitomo Chemical Engineering Co Ltd. (SCEC) din Japonia au pus la punct un procedeu pentru fabricarea acidului sulfuric la presiune, denumit ATO. Acesta este un procedeu cu contact dublu și absorbție dublă, care funcționează la presiunea de aproximativ 5 bari. Sulful este ars în cuptor, după care gazul trece printr-un boiler cu căldură reziduală la un convertizor cu trei straturi și cu răcire între trepte. Gazul care părăsește ultimul strat al convertizorului trece printr-un absorber intermediar și apoi într-un convertizor cu un singur strat, de unde este trimis la absorberul final. Gazul rezidual de la absorberul final este apoi reîncălzit și expandat pentru a produce o mare parte din energia necesară la compresorul de aer, amplasat în partea de sus a turnului de uscare. Avantajele procedeului cu presiune sînt următoarele: prin utilizarea presiunii se obține o viteză mai mare de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf; emisiunile sînt aparent de numai 0,900 g/t acid sulfuric; se poate utiliza un echipament mai mic, care conduce la o reducere a investițiilor chiar dacă sînt necesare unele materiale mai costisitoare. Societatea SCEC a estimat că prețul de cost al unei instalații de fabricare a acidului sulfuric care utilizează presiune este cu pînă la 15% mai scăzut decît al unei instalații convenționale cu contact dublu. Dezavantajele acestui procedeu sînt: un consum mai mare de energie și o cantitate mai mică de abur produs. În procedeul ATO, consumul de energie este aparent de 40 kWh/t incluzînd pompele și energia pentru compresorul de aer și se obține 1,1 t abur ca produs secundar/t acid sulfuric. Necesarul de apă de răcire și de apă de proces este similar cu cel al unui procedeu convențional.

Sulphur nr. 182, ian.–febr. 1985, p 35 L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Rhône-Poulenc Chimie de Base va construi în Florida o instalaţie pentru producerea acidului fosforic prin procedeul de cale umedă. Acest procedeu a fost ales, deoarece întruneşte condiţiile impuse privind poluarea mediului înconjurător şi necesită un consum scăzut de energie.

Fertilizer International nr. 215, noiemb. 1985, p. 20.

L.B.

Instalaţia pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 330 000 t/an N, a societăţii Turkiye Gerbre Sanayii AS din Turcia va reintra în funcţiune peste aproximativ 3 ani. Societatea a încheiat un contract cu M W Kellogg Ltd. din Londra, pentru a transforma instalaţia, care va utiliza ca materie primă gazul natural, în loc de ţiţei. Îmbunătăţirile aduse vor duce şi la o reducere a consumului de energie şi vor necesita o investiţie de aproximativ 50 mil. dolari.

Fertilizer International nr. 214, oct. 1985, p. 22.

L.B.

Societăţile japoneze Kawasaki Heavy Industries, Marubeni Corp. şi Nissho Iwai Group vor construi în Chile o instalaţie pentru producerea metanolului. Construcţia instalaţiei va dura 2—3 ani şi va necesita o investiţie de aproximativ 320 mil. dolari.

ECN nr. 1202, noiemb. 1985, p. 25.

L.B.

Societatea Sterling Organics, o sucursală a Societăţii Sterling Chemical Grup, va dubla capacitatea de fabricare la temperatură joasă a produselor farmaceutice intermediare specializate, de la Dudley Northumberland, Anglia. Extinderea se datoreşte cererii crescute pentru produse, cum sînt D(-)-dihidrofenilglicina, un intermediar pentru producerea antibioticelor pe bază de beta-lactamă. Se va utiliza procedeul de reducere Birch, folosind metale alcaline şi amoniac lichid.

ECN, nr. 1202, noiemb. 1985, p. 25

L.B.

Societatea ICI Australia and CSIRO din Australia va construi, la Kwinana, o instalaţie pentru producerea şi prelucrarea produselor de zirconiu. Investiţia totală pentru această instalaţie va fi de 12,5 mil. dolari australieni. Instalaţia va avea o capacitate de 2 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1987. Prima fază a proiectului va intra în producţie în acest an şi va costa 5,5 mil. dolari australieni. Produsele vor fi utilizate în industriile: ceramică, electronică, vopsele şi cosmetică.

ECN nr. 1202, noiemb. 1985, p. 26.

L.B.

În Egipt, la Cairo, societatea Tecnimont va construi o nouă instalaţie pentru producerea peliculelor de polipropilenă. Instalaţia va necesita o investiţie de aproximativ 15 mil. dolari, va utiliza know how-ul pus la punct de societatea Monplefan şi va intra în funcţiune în anul 1987.

ECN nr. 1202, noiemb. 1985, p. 26.

L.B.

Societatea Diamond Shamrock Chemicals va transforma instalaţia sa de la Mobile, Alabama, pentru a produce potasă caustică. Instalaţia va avea o capacitate de 36 000 t/an. Ea are flexibilitatea de a produce o varietate de substanţe cloralcaline, obţinînd în prezent clor şi sodă caustică. Societatea mai produce substanţe chimice cu potasiu la Delaware City, Delaware şi Muscle Shoals, Alabama.

ECN nr. 1202, noiemb. 1985, p. 26

L.B.

Instalaţia de acid sulfuric a societăţii Y. R. Simplot de la Pocatello cu o capacitate de 600 000 t/an, a intrat în funcţiune. Instalaţia a fost proiectată şi construită de societatea Chemetics International. Programul de extindere şi modernizare al Societăţii Y. R. Simplot, de la Pocatello, cuprinde, de asemenea, o instalaţie de acid fosforic cu o capacitate de 318 000 t/an P_2O_5 şi o instalaţie de acid superfosforic.

Sulphur nr. 182, ian.—febr. 1986, p 13.

L.B.

La Gajraula, India, Societatea Ramganga Fertilizers Ltd. în colaborare cu VAM Organic Chemicals construiesc o instalaţie pentru producerea superfosfatului simplu, cu o capacitate de 66 000 t/an. Instalaţia va intra în producţie la sfîrşitul acestui an.

Sulphur nr. 182, ian.—febr. 1986, p 14

L.B.

Societatea Kemira Oy din Finlanda va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului la Oulu. Noua instalaţie va înlocui instalaţia existentă la Oulu, cu o capacitate de 25 000 t/an N, care utilizează ca materie primă ţiţei, va costa aproximativ 225 mil. M. K. (mărei finalndeze), va intra în funcţie în acest an şi va utiliza ca materie primă turba.

Nitrogen nr. 158, noiemb.- dec. 1985, p. 12

L.B.

În Turcia, Societatea Tugsas va reactiva un proiect pentru construirea unei instalaţii de producere a amoniacului, care a fost lăsat în părăsire din cauza crizei petrolului, care trebuia să fie folosit ca materie primă. Societatea M. W. Kellogg Ltd. din Londra va converti instalaţia pentru a fi capabilă să producă amoniac din gazul natural adus prin conductă din U.R.S.S. Costul conversiei este estimat la 50 mil. dolari, iar instalaţia va intra în funcţiune în decurs de 3 ani.

Nitrogen nr. 158, noiemb.- dec. 1985, p 12

L.B.

Societatea ICI din Anglia a anunţat că va construi două noi instalaţii pentru producerea amoniacului la Severnside, lîngă Bristol. Instalaţiile vor costa 60 mil. lire şi vor avea împreună o capacitate de 300 000 t/an, aceeaşi cu a instalaţiei existente la Severnside, care va fi eventual înlocuită.
Tehnologia ICI care va fi utilizată este o îmbunătăţire a procedeului AMV şi are avantajul de a necesita un consum mai mic de energie şi de manoperă ceea ce duce la o scădere a preţului de cost.

Nitrogen nr. 158, noiemb.- dec. 1985, p 12

L.B.

În Arabia Saudită se vor construi două instalaţii noi, una pentru producerea polistirenului rezistent la şoc, cu o capacitate de 80 000 t/an, şi una pentru producerea polistirenului expandabil, cu o capacitate de 20 000 t/an. Ambele instalaţii vor costa aproximativ 50—70 mil. dolari şi vor fi terminate în anul 1988. Materia primă necesară, stirenul monomer, va fi furnizată de instalaţia societăţii Sabie-Shell Dadaf de la Al Jubail, care are o capacitate de 290 000 t/an.

ECN nr. 1202, noiemb. 1985, p. 25.

L.B.

La complexul de la Jorf Lasfar, Maroc, va intra în curînd în funcţiune prima instalaţie de acid, din cele şase proiectate, cu o capacitate de 759 000 t/an ale Societăţii Offici Cherifiens de Phosphate (OCP). Toate cele şase instalaţii vor fi construite de societatea japoneză Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. şi vor utiliza procedeul Monsanto cu absorbţie dublă. Intrarea în funcţiune a celorlalte cinci instalaţii se va face treptat, în funcţie de cererea şi preţul acidului fosforic şi al DAP-ului.

Sulphur nr. 182, ian.—febr. 1986, p 14.

L.B.

Societatea Zambia Consolidated Copper Mines Ltd. a construit la Chambishi o instalaţie pentru fabricarea acidului sulfuric, cu o capacitate de 119 000 t/an. Instalaţia a fost proiectată de Societatea Lurgi din R. F. Germania.

Sulphur nr. 182, ian.—febr. 1986, p 14.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Stadiul actual al obţinerii etanolului din celuloză (I)

Etanolul se produce pe scară largă, industrială prin procese de fermentaţie a unor materii prime ce conţin amidon sau zaharuri solubile (trestie de zahăr, cereale, cartofi etc). Utilizarea etanolului pe scară largă drept biocombustibil ar implica, însă, o extindere considerabilă a suprafeţelor de cultură a plantelor menţionate (care nu este posibilă în toate regiunile sau o restrîngere a utilizării acestora în scopuri furajere sau pentru alimentaţia umană (ceea ce, de asemenea, nu este posibil în toate regiunile).

De aceea, cercetările s-au orientat spre folosirea unor resurse naturale nealimentare la fabricarea alcoolului etilic, cum ar fi lemnul, paiele, deşeurile industriale conţinînd hidraţi de carbon nefermentescibili, precum şi deşeurile celulozice din resturile menajere ale marilor centre urbane.

Pentru obţinerea etanolului din celuloză este mai întîi necesară hidrolizarea celulozei la hexoze fermentescibile şi, în principal, la glucoză. Acestea pot fi transformate, în continuare, prin fermentaţie în alcool etilic.

Reacţia de hidroliză a celulozei este catalizată de acizi sau de enzime, dar, în ambele cazuri, apar dificultăţi. Hidroliza celulozei în prezenţa acizilor decurge repede, dar randamentele sînt mici, datorită formării unor produşi de degradare, iar coroziunea utilajelor este foarte puternică. Hidroliza enzimatică, spre deosebire de cea acidă, duce la formarea unor cantităţi mai mici de produse de degradare (ceea ce înseamnă randamente mai mari de transformare a celulozei ca zaharuri fermentescibile), nu prezintă, practic, fenomene de coroziune, dar procesul decurge în schimb foarte lent.

În studierea procedeelor de hidroliză (atît cele acide, cît şi cele enzimatice) s-a depus un volum uriaş de muncă, ce se reflectă în numărul extrem de mare de publicaţii, dar rezultatele concrete ale acestei ample activităţi nu s-au concretizat în vreo aplicaţie industrială eficientă din punct de vedere economic, cele mai avansate procedee fiind în faza pilot de cîţiva ani, deşi autorii lor susţin că ele pot fi industrializate oricînd.

Dintre cele mai avansate procedee de hidroliză ce au perspectiva de a fi industrializate sînt de menţionat procedeul neozeelandez de hidroliză acidă a lemnului de esenţe moi şi procedeul de hidroliză enzimatică a resturilor de hîrtie recuperate din apele reziduale de la fabricile de hîrtie, precum şi din resturile menajere, pus la punct la Universitatea din Arkansas.

În procedeele de hidroliză acidă, reacţia decurge la un *p*H şi la o temperatură la care coroziunea utilajelor este foarte puternică, ceea ce implică utilizarea unor materiale foarte costisitoare pentru confecţionarea utilajelor şi a instalaţiilor. De asemenea, reacţiile secundare determină degradarea celulozei ca formare de produse care sînt nefermentescibile şi inhibă fermentaţia glucozei cu formare de alcool, situaţie ce impune separarea acestora înainte de fermentaţie.

Din aceste motive, procedeele de hidroliză acidă trebuie riguros controlate pentru a minimaliza formarea de subproduse. În funcţie de concentraţia de acid şi de temperatură de lucru folosită, glucoza se degradează cu viteze diferite. În general, din experienţa acumulată, s-a ajuns la concluzia că, cu cît creşte viteza de hidroliză a celulozei, creşte şi viteza de degradare a glucozei.

Un alt neajuns al procedeelor de hidroliză acidă este acela al valorificării acidului după hidroliză prin reciclare, după o purificare corespunzătoare, sau a neutralizării lui înainte de evacuarea din instalaţie, ambele variante fiind costisitoare.

Un al treilea neajuns al procedeelor de hidroliză acidă constă din condensarea reversibilă a glucozei rezultate în dimerul sau timerul corespunzător, care sînt în echilibru cu glucoza, întrucît viteza de formare a glucozei este practic egală cu cea de dimerizare şi trimerizare, aceste viteze fiind ambele mult mai mari decît cea de degradare a glucozei. O parte din catalizatorul (acidul) utilizat se consumă, ca efect al combinării acestuia cu cationii metalici existenţi în biomasă şi care, în mod uzual, la combustia acesteia, se regăsesc în cenuşă. Consumul de acid sulfuric destinat hidrolizei (şi necesar acestor combinări) nu este de loc redus, dacă se are în vedere faptul că pentru fiecare kilogram de potasiu din cenuşă se consumă 2,5 kg de acid sulfuric; pentru fiecare kilogram de sodiu, 4,25 kg acid sulfuric; pentru fiecare kilogram de calciu se consumă 4,9 kg acid sulfuric şi pentru fiecare kilogram de magneziu se consumă 3,6 kg acid sulfuric. La aceste pierderi inevitabile, mai trebuie adăugate şi cele provocate de neutralizarea proteinelor existente în biomasă, la fiecare kilogram de azot consumîndu-se 7 kg de acid sulfuric. Nu trebuie omis faptul că sulfatul de calciu format trebuie eliminat din acidul sulfuric rezultat după hidroliză, dacă se urmăreşte reciclarea acestuia, ceea ce duce la o creştere a costurilor, şi întrucît biomasa agricolă (în principal, paiele, tulpinile) are un conţinut de cenuşă (respectiv, ioni metalici) de circa zece ori şi mai mare decît lemnul, problema utilizării biomasei agricole cu conţinut ridicat de celuloză apare şi mai dificilă.

Cu toate aceste dificultăţi, procedeul de hidroliză a lemnului cu ajutorul acidului sulfuric în vederea obţinerii etanolului a fost industrializat înaintea primului război mondial la George Town, în S.U.A. A doua instalaţie a fost construită la Fullerton, S.U.A.

În ambele instalaţii, lemnul măcinat a fost tratat cu acid sulfuric diluat, iar amestecul încălzit la temperatura de 170°C. Zaharurile fermentescibile rezultate din hidroliza celulozei au fost extrase şi apoi supuse fermentaţiei la alcool etilic. Aşa cum rezultă din exemplele date, hidroliza acidă a lemnului este o tehnologie veche, care a fost între timp îmbunătăţită şi diversificată în ceea ce priveşte timpul, temperatura de lucru şi concentraţia acidului după natura biomasei (lemn de esenţă tare, esenţă moale sau resturi agricole). În anii '30, în Germania s-a pus la punct un procedeu de hidroliză a lemnului, care constă din percolarea rumeguşului cu o soluţie de acid sulfuric diluat, care antrenează produsele solubile rezultate din hidroliză (în principal, zaharurile) pe măsura formării acestora, procedeu ce a dublat, practic, randamentul de hidroliză obţinut pînă atunci prin procesele discontinue, ajungîndu-se ca din 100 p. lemn să se obţină 50 p. zaharuri fermentescibile.

Pe baza acestui procedeu, în Germania, s-au construit trei instalaţii industriale (la Tornesch, Desson şi Holzeninden), una în Elveţia (la Ens) şi încă una în Coreea. În Uniunea Sovietică, s-au construit şi pus în funcţiune 45 de instalaţii de hidroliză a lemnului cu ajutorul acidului sulfuric.

Tot în Germania şi în anii '30 s-a pus la punct un alt procedeu de hidroliză cu acid clorhidric de 42% sub presiune, experimentările efectuîndu-se într-o instalaţie pilot la Mannheim şi, apoi, într-o instalaţie semiindustrială construită la Regensburg. Rezultatele obţinute nu au fost deloc încurajatoare, întrucît nu au putut fi depăşite dificultăţile generate de puternica coroziune a utilajelor şi de gradul redus de recuperare a zaharurilor fermentescibile din celuloză.

În S.U.A., compania Dow Chemical şi laboratoarele forestiere de stat au continuat cercetările pentru îmbunătăţirea procedeului de hidroliză a lemnului cu acid sulfuric prin

percolare, elaborînd un nou procedeu, denumit procedeul Madison, după localitatea în care se află amplasată instalaţia pilot.

În acest procedeu, în care producţia şi extracţia de zaharuri fermentescibile este combinată într-o singură fază, concentraţia zaharurilor nu depăşea 5%. Cu toate dificultăţile întîmpinate de dimerizarea şi trimerizarea glucozei, dacă soluţia era păstrată vreme prea îndelungată în instalaţii, de faptul că o parte din lignină se dizolva şi la răcire precipita, înfundînd instalaţiile, în timpul celui de-al doilea război mondial s-a construit o astfel de instalaţie la Springfield pentru a produce etanolul necesar obţinerii butadienei destinată fabricării cauciucului sintetic. Instalaţia prelucra zilnic 300 t de lemn, obţinîndu-se circa 190 l de etanol pe t de lemn folosit. Deşi acest randament a fost la acea dată cel mai bun obţinut, instalaţia a fost închisă după război, întrucît nu putea concura cu etanolul obţinut prin procedee petrochimice.

În perioada scurtă cît a funcţionat, instalaţia de la Oregon a întîmpinat dificultăţi serioase şi de ordin mecanic ca urmare a coprecipitării unor răşini şi a sulfatului de calciu format. Răşinile proveneau din hidroliza ligninei şi formarea de furfurol şi hidroximetilfurfurol produse din degradarea pentozelor şi hexozelor, iar sulfatul de calciu provenea, în principal, din necesitatea neutralizării acidului sulfuric cu var, pentru a aduce *p*H-ul soluţiei la cel necesar fermentaţiei. Aceste depozite implicau oprirea şi curăţirea instalaţiei.

În timpul celui de-al doilea război mondial, în Suedia, s-a pus la punct un procedeu de hidroliză a celulozei în două trepte, folosind acid diluat. În prima treaptă, au fost hidrolizate şi apoi extrase hemicelulozele, iar în a doua, care decurgea la temperaturi mai ridicate, a fost hidrolizată celuloza şi extrase zaharurile formate. Folosindu-se pe ansamblu un volum mai mic de apă, concentraţia, în zaharuri a soluţiilor rezultate prin acest procedeu a fost, în medie, de 10%, procedeul prezentînd un avantaj deosebit faţă de cel de percolare cu acid sulfuric, în care soluţia de zaharuri nu depăşea concentraţia de 5%.

În Elveţia, procedeul vechi de percolare a fost întrebuinţat în anul 1979, fiind divizat în 2 faze de către compania Inventa AG. Ca agent de hidroliză se foloseşte acidul sulfuric diluat, în proporţie de 2—3 părţi la 100 de părţi lemn. Datorită condiţiilor blînde de lucru, numai 20% din cantitatea de pentoze obţinute în prima treaptă de hidroliză sînd deshidratate cu formare de furfurol. Acidul acetic se formează, cu acelaşi prilej, prin descompunerea grupărilor acetil din hemiceluloze. Ca urmare, atît furfurolul cît şi acidul acetic se recuperează şi se folosesc ca materii prime în procesele de sinteză. În cea de-a doua fază de hidroliză a celulozei, în care raportul dintre pentoze şi hexoze este de 1:25, cantitatea de hidraţi de carbon nedegradaţi şi de produse de condensare este, în general, mică.

În anii '50, laboratoarele forestiere din S.U.A., în colaborare cu TVA, au iniţiat studii pentru obţinerea pe această cale a melasei pentru hrana animalelor.

La mijlocul anilor '70, laboratoarele forestiere au iniţiat noi studii de fezabilitate pentru obţinerea etanolului şi a altor produse chimice prin percolarea cu acid a biomasei lemnoase. Studii şi cercetări de această natură se fac în multe laboratoare din lume.

Procedeul de hidroliză cu acid sulfuric, îmbunătăţit, este aplicat industrial în Uniunea Sovietică, de unde Brazilia a achiziţionat recent o instalaţie cu o capacitate de 30 000 litri etanol/zi. Dacă experienţa practică va confirma eficienţa instalaţiei, în condiţiile biomasei de care dispune Brazilia, această ţară intenţionează să construiască şi alte instalaţii.

În prezent, există un mare număr de procedee de hidroliză acidă, dintre care mai importante sînt următoarele:

— un procedeu canadian de tratare explozivă a lemnului la presiuni ridicate cu abur saturat într-o primă fază; apoi, presiunea este scăzută brusc, lemnul expandîndu-se exploziv. Din lemnul astfel expandat lignina este extrasă cu etanol sau cu soluţii alcaline, iar reziduul delignificat este prehidrolizat cu acid sulfuric diluat, pentru eliminarea hemicelulozelor. Celuloza rămasă este hidrolizată într-o a doua fază, la temperaturi mai ridicate, cu acid sulfuric, cu formare de glucoză, ce este supusă fermentării la etanol. O variantă a acestui procedeu constă în introducerea de acid sulfuric diluat în faza de explozie cu abur, provocînd astfel prehidroliza, odată cu explozia lemnului. În această variantă, după detentă, masa lemnoasă este supusă unei extracţii cu apă şi apoi cu o soluţie alcalină pentru îndepărtarea ligninei. Celuloza rămasă în biomasă după această ultimă extracţie este hidrolizată la glucoză. Un avantaj al acestei variante tehnologice îl constituie randamentul mai ridicat la producţia de zaharuri (85%). Procedeul descris, deşi apare atractiv din punct de vedere economic, nu a fost încă industrializat, în prezent continuînd să fie experimentat pe scară semiindustrială.

În anul 1979, laboratoarele forestiere din S.U.A. au iniţiat perfecţionarea unui procedeu propriu de obţinere a etanolului din celuloză, a cărui cercetare de laborator s-a desfăşurat de-a lungul mai multor ani. Cercetările s-au orientat asupra perfecţionării procedeului suedez în două faze, care este mai rapid şi în care hidroliza decurge la temperaturi relativ ridicate. Avantajele procedeului perfecţionat la laboratoarele din Madison constau în faptul că se obţin din proces soluţii relativ concentrate de substanţe utile.

Astfel, soluţia rezultată de la prima treaptă de hidroliză are un conţinut în substanţe solide de 18%, cu un conţinut de xiloză de 7,5%. Din cea de-a doua fază, rezultă o soluţie cu un conţinut de substanţă solidă de 16% şi un conţinut de glucoză de 10%.

Acest procedeu prezintă şi avantajul unor consumuri energetice reduse şi a unui volum redus de utilaje, în comparaţie cu alte procedee existente. Cu toate acestea, reducerea volumului de investiţii la acest procedeu nu este atît de mare, întru-cît, în timp ce la procedeele de hidroliză prin percolare cu acid, prehidroliza şi spălarea decurg într-o singură fază (deci un singur reactor), în procedeul în două faze sînt necesare 2 instalaţii cu tot echipamentul adecvat. Cu toate acestea, procedeul de hidroliză în două faze, ţinînd seama de randamentele obţinute, este de preferat, cu atît mai mult cu cît consumurile energetice sînt mai reduse decît la percolarea într-o singură fază.

De asemenea, puritatea soluţiilor rezultate din procedeul cu două faze este considerabil mai mare decît a celor cu percolare într-o singură fază, întrucît separarea hemicelulozelor, a hidraţilor de carbon superiori şi a glucozei sînt mai uşor de realizat, iar gradul de degradare al produselor, sensibil mai redus.

La toate aceste avantaje trebuie adăugate trei dezavantaje ale procedeului de percolare cu o singură fază, care la procedeul de hidroliză în două faze au fost depăşite;

— separarea necorespunzătoare a pentozelor şi hexozelor;

— consumul mare de energie, ca urmare a cantităţilor mari de apă folosite;

— valoarea mare a investiţiilor.

În procedeul de hidroliză în două faze, atît temperatura cît şi concentraţia acidului folosit pot fi controlate independent şi optimizate. Reacţiile pot avea loc într-o atmosferă de vapori de apă, fiecare fază putînd fi condusă în proces discontinuu sau continuu, iar randamentele rămînînd neschimbate.

Compania TVA a aplicat rezultatele obținute la laboratoarele forestiere de la Madison, într-o instalație pilot, obținînd 215 l alcool etilic pe t de lemn uscat, iar studiile efectuate cu acest prilej au dus la concluzia că este posibilă obținerea de randamente mai mari (apropiate de cel teoretic), respectiv, de 265 l alcool/t de lemn uscat. De la pilotul care prelucrează 2 t/zi lemn uscat, compania TVA a trecut la o instalație cu o capacitate de prelucrare de 50 t/zi lemn. În procedeul TVA, hidrolizatul conținînd xiloză este supus mai întîi unei fermentații cu ajutorul microorganismului *Pachysolen Zamophillus* și hidrolizatul conținînd glucoză este supus fermentației cu ajutorul drojdiei de bere.

Furfurolul, care înhibă fermentația, este separat în prealabil. La acest procedeu, la care se studiază în instalația semiindustrială toți parametrii în vederea optimizării procedeului, sînt avute în vedere ca biomasă atît resturile agricole cît și lemnul de esențe moi. Pentru a deveni eficient din punct de vedere economic, acestui procedeu îi mai sînt necesare o serie de îmbunătățiri.

Alte cercetări, inițiate la Universitatea din New-York încă din anul 1978, s-au axat pe dezvoltarea unui procedeu de hidroliză într-o singură fază, folosind acid sulfuric diluat, presiuni ridicate și un reactor în formă de extruder. Prin acest procedeu, se obține un amestec de zaharuri, lignină, celuloză nehidrolizată, produse de degradare a zaharurilor, precum și acid sulfuric diluat. Soluțiile de zaharuri rezultate, avînd o concentrație de 10%, pot fi transformate în etanol, prin fermentație.

În instalația pilot a Universității din New-York, resturile celulozice sînt introduse continuu într-un extruder de tip Werner Pfleiderer, avînd diametrul șurubului helicoidal de 53 mm și lungimea de 3 m. Șurubul helicoidal este confecționat din oțel placat cu crom, iar în zonele de injecție și de reacție, din oțel inoxidabil de tip 316. Materia primă adusă la o concentrație corespunzătoare unui conținut în substanțe solide de 30% trece printr-o zonă în care este puternic presată și apoi printr-o zonă în care se injectază abur cu acid sulfuric diluat cu ajutorul unei pompe dozatoare. Alte două șuruburi helicoidale cu axele paralele cu primul, intensifică amestecarea și sfărîmarea materiei prime, viteza de rotație a acestora putînd fi variată pînă la 300 rot./min. Masa de reacție se evacuează continuu pe la capătul extruderului, printr-un orificiu de diametru unic, într-un vas închis ce funcționează la o ușoară suprapresiune. Din acest vas, substanțele volatile (furfurolul, acetona și acidul acetic) se separă prin evaporare și sînt recuperate. Produsul principal, un nămol brun, bogat în glucoză conține și lignină, celuloză nehidrolizată, acid sulfuric, produse de degradare (incluzînd fenoli și acid levulinic) și pînă la 50% apă. Randamentul în glucoză obținut prin acest procedeu variază de la 50% din cel teoretic în cazul lemnelor de esență tare la 55% în cazul coniferelor. Orificiile de descărcare a hidrolizatului din extruder sînt confecționate din materiale ceramice, întrucît oțelurile inoxidabile nu s-au dovedit satisfăcătoare.

Durata de staționare a biomasei în reactorul de tip extruder poate fi variată între 4 și 20 s și este una din variabilele cele mai importante ale procesului. Randamentele maxime în zaharuri fermentescibile cu formarea unor cantități minime de produse de degradare se obțin la temperatura de 240°C la o concentrație a acidului sulfuric de 0,90% și la o durată de staționare a biomasei în zona de reacție de 6,6 h. În aceste condiții, se obțin din cantitatea maximă teoretic de zaharuri posibile 54,2% glucoză, 53,7% xiloză și 72,9% manoză. Raportul dintre hexoze și hidroximetilfurfurolul rezultat ca produs de degradare a atins 8,40, iar raportul dintre pentoze și furfurolul rezultat prin degradare a atins 0,97. Pentru minimalizarea formării de subproduse, în prezent, se fac cercetări axate pe reducerea duratei de staționare a biomasei în reactor la 3—5 s, pe folosirea unor temperaturi de lucru mai mari (260—270°C) și pe folosirea unor concentrații de acid sulfuric între 0,5 și 1%. Cercetările de laborator au dus la concluzia că, din nămolul rezultat prin hidroliză, faza lichidă bogată în glucoză poate fi separată de faza solidă bogată în lignină cu ajutorul unei centrifuge confecționate din oțel inoxidabil echipată cu dispozitive de spălare și de descărcarea semicontinuă a turtelor solide separate. Soluția de glucoză astfel separată, conținînd 7,0—8,4% glucoză poate fi supusă direct fermentației. Gradul de receuperare a glucozei din biomasă prin centrifugarea acesteia a fost de 85—95%. Probele centrifugale au fost neutralizate cu carbonat de calciu și filtrate peste un strat de cărbune activ. După această purificare, ele au fost supuse fermentației cu ajutorul drojdiei *Saccharomices cerevisiae*, varietatea *Cahalsbergenisis*, după aclimatizarea drojdiei.

Pentru a o aclimatiza, ea este întîi cultivată într-un mediu de glucoză pură și elemente nutritive și, după ce fermentația a încetat, este transferată în soluția de glucoză provenită din hidrolizat, care conține circa 7% glucoză.

Intern. Bio-Energy Direct. and Handbook, 1984

M.L.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
SECȚIA DE CHIMIE
COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

anunță următorul ciclu de conferințe:

24 septembrie 1986 „Spectrometria Raman-laser". Al. Butucelea, ICECHIM, București.

9 octombrie 1986 „Noi aparate ale firmei Zeiss-Jena":
Spectrometru Spekol 11; Spectrometru IR Specord M 80.

26 noiembrie 1986 „Aspecte noi ale metodelor polarografice"
I. Tănase, Institutul Politehnic — București.

17 decembrie 1986 „Rezonanța magnetică multinucleară"
M. Gheorghiu, Institutul Politehnic — București.

Conferințele vor avea loc în sala CNIT din Calea Victoriei Nr. 118, etajul I, la orele 14.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Structura moleculară a cristalelor lichide nematice. Autorul arată că, cu ajutorul metodelor de statistică moleculară, se pot elucida cauzele apariției stărilor cristalin—lichide nematice. Dacă molecule cu forme anizotropice sînt împachetate suficient de dens, peste un coeficient de împachetare critic apare o aranjare paralelă și astfel, o fază nematică. Forțele de atracție dintre molecule sînt necesare realizării acestei împachetări dense și prin cuplarea lor cu forțele de repulsie anizotrope influențează puternic temperaturile de clarificare; în felul acesta parametrii moleculari, care reprezintă legătura dintre structura moleculelor și proprietățile nematice, devin raportul între lungime și lățime, polarizabilitatea medie și voluminozitatea moleculei. Prevederi cantitative de o valabilitate generală, pe baze teoretice, nu sînt de așteptat într-un viitor apropiat. Se știe că starea cristalin — lichidă prezintă o bogată polimorfie, datorită existenței unui mare număr de faze smectice diferite. Fundamentarea prin statistica moleculară a apariției fazelor smectice a fost încercată în mai multe cazuri speciale, fără a se reuși o redare satisfăcătoare a realității. Se pare că, prin luarea în considerație a potențialelor de respingere, alături de interacțiunile de atracție, s-a reușit o abordare mai bună a fenomenelor complicate, ce intervin în realitate. Articolul are 96 de referințe bibliografice.

DEMUS. D., Z. Chem., **26**, nr. 1, ian. 1986, p. 6—15.

A.W.

Studiul dispersiilor concentrate prin centrifugare în strat subțire. I. Utilizînd o celulă cu două ordini de mărime mai subțire decît cea uzuală la ultracentrifuge, autorii au elaborat o metodă pentru studiul echilibrului de sedimentare a dispersiilor concentrate. Prin utilizarea celulei cu strat subțire și a metodei de calcul elaborate, din imaginea schlieren a unui singur echilibru de sedimentare se poate determina ecuația de stare a dispersiei (funcția presiunii de exces în raport cu volumul). Un punct de discontinuitate al funcției schlieren indică transformarea de fază a dispersiei.

HORVÁTH-SZABÓ, G., GILANYI, T. și WOLFRAM, E., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 10, oct. 1985, p. 433—435.

A.W.

Adsorbția și disocierea CO_2 pe suprafețe de Rh pure și impurificate. Studii de spectroscopie de electroni. Autorii au studiat adsorbția și disocierea CO_2 pe Rh(111) și plăci de Rh, în condiții de vid înaintat prin spectroscopie de electroni Auger, de pierderi de energie electronică (în domeniul tranzițiilor electronice) și de desorbție termică. Pe suprafața de Rh pură, CO_2 se leagă slab, cu o probabilitate de aderență mică, la 110 K. În cursul adsorbției, un pic de pierdere de energie electronică apare la 14,0 eV. Desorbție CO_2 are loc în două etape, la T_p = 244—233 K (β) și T_p = = 170 K. Adsorbția 180 L CO_2 la 3. 10^{-7} torr pe suprafață de Rh(111) pură la 300 K nu a produs modificări în spectrele LEED („low-energy electron diffraction" = difracția de electroni cu energia mică), de electroni Auger și de EEL („electron energy loss" = pierdere de energie electronică). Nu au fost găsite indicii privind disocierea CO_2 nici în cursul experiențelor de desorbție termică. Rezultate similare s-au obținut și în cazul plăcii de Rh pure. Caracteristica de adsorbție a suprafeței s-a schimbat însă fundamental, cînd impuritatea de bor a segregat pe suprafață. Borul superficial a provocat disocierea CO_2 între 260 și 300 K. În spectrele EEL a apărut o pierdere intensă caracteristică pentru CO chemisorbit, prin AES („Auger electron spectroscopy") s-a pus în evidență oxigen adsorbit, iar la temperaturi mai ridicate s-a găsit desorbție de CO.

KISS, J. și SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 12, dec. 1985, p. 559—569.

A.W.

Oxidarea electrochimică a butirofenonelor pe electrozi pe bază de cărbune modificați. Autorii au studiat electrochimic unele butirofenone utilizînd noi electrozi pe bază de cărbune modificați. În articol se prezintă alegerea *p*H-ului corespunzător și a amestecului de solvenți, precum și purificarea electrochimică utilizată pentru înlăturarea efectului suprafeței de electrod. Curbele voltametrice ciclice indică clar diferența între electrooxidarea unor butirofenone. Măsurătorile au fost efectuate în domeniul de concentrații între 2,5 . 10^{-4} M și 5 . 10^{-5} M; limita de detecție a fost de 1,0 . 10^{-6} M.

PAP-SZIKLAI, Zs., KAUFFMANN, J.M., PATRIARCHE, G.J., PRETE. M.P. și VIRE, J.C., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 12. dec. 1985 p. 536—540.

A.W.

Contribuții la cinetica eterogenă a proceselor CVD. În cadrul reprezentării simplificate a unui proces CVD („Chemical Vapor Deposition" = depunere chimică de vapori) sînt discutate procesele parțiale pe „terase/trepte/suprafețe Kink" și confruntate ca cinetică formală cu procesele de suprafață, care au loc la descompunerea catalitică, în care din substanțe inițiale gazoase rezultă produse gazoase. În ambele cazuri, „Kinks"-urile (= inflexiunile) joacă rolul de centri activi, alături de terase și trepte. Modelele elaborate pot fi extinse asupra proceselor de dopări în situ în epitaxia semiconductorilor. Vitezele spontan oscilante ale proceselor de suprafață pot fi considerate cauza oscilațiilor de concentrație („striațiunilor") din straturile CVD. Formarea unor asemenea structuri de neechilibru oferă posibilități experimentale suplimentare în sistemele de reacție eterogene oscilante. Pe de altă parte, studiul teoretic al comportării de stabilitate a proceselor CVD se află — spre deosebire de cel al reacțiilor de cataliză eterogenă în gaze — doar într-un stadiu inițial.

ARNOLD, H., Z. Chem., **26**, nr. 1, ian. 1986 p. 15—20.

A.W.

Studii cinetice cu privire la echilibrul rapid cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanță. XII. Constantele de viteză și barierele de energie ale legăturii intramoleculare carbonil — azot la acetanilide *o*-substituite. În lucrări anterioare, autorii au cercetat echilibrele dinamice între doi rotameri (forma *E* și forma *Z*) la diferite anilide, incluzînd derivați de formanilida și acetanilida, folosindu-se pentru aceasta cromatografia de lichide de înaltă performanță (high-performance liquid chromatography, HPLC), denumită de ei „dinamică" (DHPLC), prin analogie cu metoda RMN dinamică. În studiul prezent se propune o metodă HPLC aproximativă pentru determinarea barierelor de energie din modificările cromatogramelor HPLC. Au fost determinate constantele de viteză și energiile de activare la interconversia între două specii labile existente în echilibru în soluție. De asemenea au fost stabilite barierele de energie la rotația legăturii intramoleculare carbonil—azot, la diferite acetanilide *o*-substituite. S-a stabilit că aceste bariere de energie sînt cu atît mai mari cu cît sînt mai mari grupele legate de ciclul benzenic în poziția *orto*. Rezultatele obținute sînt în concordanță satisfăcătoare cu cele obținute cu ajutorul metodei RMN dinamice, aplicată de asemenea de autori.

MORIYASU, M., KAWANISHI, K., KATO, A., HASHIMOTO, Y. SUGIURA, M. și SAI, T., Bull. Chem. Soc., Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1986. p. 3351—3355.

E.B.

Acid wolframic-c crură de tributilstaniu pe catalizator de cărbune la epoxidarea unor alchene cu peroxid de hidrogen. În ultima decadă s-a îndreptat interesul asupra epoxidării unor olefine pentru sinteza de valoroși intermediari-cheie pentru industria chimică. În studii anteri-

oare, autorii au constatat că oxidul de molibden fixat pe cărbune epoxidează selectiv olefine cu H_2O_2 30%, în prezență de *n*-Bu_3SnCl, randamentele fiind mărite atunci cînd se folosește ca suport cărbuni modificați chimic. Cînd acest sistem catalitic se aplică la H_2WO_4, diferite alchene, în special olefine interne, pot fi epoxidate cu bune randamente. În prezentul articol sînt studiate proprietățile catalizatorilor de wolfram, în comparație cu cele ale catalizatorilor de molibden. Au fost epoxidate: ciclopentena, ciclohexena, 1-octena, 1-decena, stirenul și 1-metil-1-ciclohexena. Pentru a micșora viteza de descompunere a H_2O_2, grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor au fost blocate cu agenți de alchilare sau alchilsililare, ca de exemplu N,N-dimetilformamid-dibutil-acetalul (DMFBA) sau N,O-bis(trimetilsilil)acetamida (BSA), sau diazometan. Dintre acești compuși, DMFBA este un bun agent de modificare a suprafeței. (Prin încălzire timp de 15 h la 50°C, în soluție de 2-propanol, viteza de descompunere a H_2O_2 de 50% la cărbune nemodificat, a fost redusă la 30%.) Folosind ca suport cărbune modificat cu DMFBA, la epoxidare s-au obținut oxizii de ciclopentenă, ciclohexenă și 2-octenă, din olefinele respective, cu randamente de 74, 64 și 76%. (Folosindu-se alți cocatalizatori organostanici pentru epoxidare, decît *n*-Bu_3SnCl, randamentele obținute au fost mai mici.) Epoxidarea a fost de ordinul unu față de ciclihexenă și de H_2O_2, iar energia aparentă de activare de 11,2 kcal/mol.

ITOI, Y., INOUE, M. și ENOMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3193—3196.

E.B.

Utilizarea catalizatorilor de ruteniu—platină pe suport de trioxid de crom în reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate. S-au cercetat proprietățile catalitice ale catalizatorilor de 1% Ru-Pt/Cr_2O_3 în reacțiile de hidrogenare a acetonei, 1-hexenei și a ciclohexenei și s-a stabilit că acești catalizatori prezintă o activitate de cîteva ori mai mare decît cea a platinei singure, depuse pe Cr_2O_3. Catalizatorii s-au preparat prin impregnarea Cr_3O_2 p.a., pulbere, cu soluții apoase de acid hexacloroplatinic și de rutenat de potasiu.

OPRÎȘKO, T. M., DHARDAMALIEVA, K. K. și SOKOLSKI, D. V., Izv. Vissih Ucebn, Zavadenii, Him. i Him. Technol., **28**, nr. 12, dec. 1985, p. 43—45.

G.G.

Reglarea activității și selectivității reacției gazului de sinteză pe un catalizator de ruteniu pe suport. Într-o lucrare anterioară, autorii au propus o metodă simplă pentru reglarea nivelului de dispersie a unui catalizator de ruteniu pe suport, cu încărcare constantă și cu același material ca sursă, și au arătat că atît activitatea cît și selectivitatea sînt influențate de materialele folosite ca suport și de nivelul de dispersie a ruteniului. În prezenta lucrare au fost studiate, în condițiile normale aplicate la sinteza Fischer-Tropsch, influențele materialelor-suport și mărimilor particulelor de metal, la catalizatorii de ruteniu pe suport, asupra activității, selectivității și altor aspecte catalitice (caracterizate prin viteza de conversie a CO-lui, pe unitate de greutate de catalizator, frecvența de revenire în funcție de dispersia ruteniului în catalizator, probabilitatea de creștere a catenelor, selectivitatea metanului). S-a constatat că activitățile catalitice ale ruteniului pentru conversia gazului de sinteză descresc în funcție de natura suportului, în ordinea: $TiO_2 > Nb_2O_3 > ZrO_2 > SiO_2 > Ta_2O_5 > Al_2O_3 > V_2O_6 > MoO_3 > WO_3 > MnO_2 > ZnO$. Frecvențele de revenire a ruteniului cresc cu descreșterea dispersiei particulelor de metal, pentru fiecare material-suport. Probabilitatea de creștere a catenelor hidrocarburilor crește semnificativ cu descreșterea dispersiei metalului, independent de materialul-suport. Gradul de dispersie a ruteniului afectează caracteristicile de presiune ale activității catalitice: la particule de ruteniu cu un nivel de dispersie de 0,7 sau mai mare, activitate catalitică atinge un nivel-plafon la circa 0,5 MPa, pe cînd la ruteniu cu dispersie mică, ea crește liniar cu o creștere a presiunii de reacție (pînă la 2,03 MPa). Materialele-suport sînt factori de control pentru selectivitatea metanului. Astfel, SiO_2, ZrO_2, Al-MgO_x și Nb_2O_5 favorizează formarea acestuia, pe cînd V_2O_5, TiO_2, Al_2O_3 și ZnO sînt eficienți pentru suprimarea acestei formări. Catalizatorii de ruteniu slab dispersat pe suport de Al_2O_3 sau TiO_2 favorizează producerea selectivă a hidrocarburilor lichide. Izoparafinele sînt formate cu selectivitate mare pe catalizatori pe suport de MoO_3 și WO_3 (probabil din cauza caracterului lor acid).

FUJIMOTO, K., NOBUSAWA, T., FUKUSHIMA, T. și TOMINAGA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3164—3171.

E.B.

Cu privire la starea platinei dispersate în catalizatori industriali de platină pe suport. I. Pentru a folosi acțiunea dispersantă a unui suport asupra componentului metalic este necesar să se cunoască dispersitatea metalului, adică mărimea, repartiția după mărime, forma și structura reală a cristalelor. Pentru aceasta au fost introduse diferite metode de măsurare. Articolul dă o privire de ansamblu asupra metodelor pentru cercetarea stării platinei dispersate în catalizatori de platină pe suport. Procedee importante pentru practică sînt: chemosorbția (adsorbția selectivă) de H_2, O_2 și CO, precum titrarea de O_2-H_2 și H_2-O_2; difracția razelor X în domeniul de unghi larg și unghi mic, inclusiv distribuția radială a densității atomice; tehnicele de microscopie electronică. Aceste diferite metode de cercetare sesizează diferite forme de structură ale platinei dispersate, astfel încît rezultatele lor nu sînt identice, ci se completează reciproc.

SPINDLER, H., SCHÖDEL, R. și RICHTER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 1, ian. 1986, p. 13—17.

E.B.

Utilizarea unui calculator personal la studiul decurgerii în timp a schimbului izotopic. Autorii analizează decurgerea în timp a schimbului izotopic eterogen avînd loc între ionii de metale alcaline din fază lichidă și cea solidă (forma corespunzătoare de metal alcalin a fosfatului de zirconiu cristalin). Eu au considerat drept etapă determinantă de viteză în primul rînd difuziunea de ioni din faza solidă și au aplicat soluția prin transformarea Laplace a legii a II-a a lui Fick, cu calculatorul Sinclair ZX Spectrum. Pentru interpretarea unor anumite curbe experimentale a fost necesară suprapunerea difuziunii ionice și a unui proces cu ordinul cinetic unu. Autorii consideră modelul lor drept un pas inițial spre obiectivul lor de perspectivă, acesta fiind elaborarea modelului matematic al trasorilor radioactivi.

KÖRNYEI, J. și LAKATOS, M., Magy, Kém. Lapja, **40**, nr. 12, dec. 9851, p. 518—520.

A.W.

Studiul solvatării unor radicali de tip hidrazil în soluții congelate, prin metoda ecoului de spin electronic. Autorii au studiat solvatarea a patru radicali liberi de tip hidrazilic, în soluții congelate metanolice, toluenice și apoase, prin analiza efectelor de modulare ale ecoului lor de spin electronic. Ei au constatat că în preajma fragmentului radicalic se așază cîteva molecule de alcool, din care o parte se orientează spre electronul impar prin grupa hidroxilică, în timp ce majoritatea se orientează prin grupele lor metilice.

PUTIRSZKÁJA, G., DICANOV, S. A., ȚVETCOV, IU. D. și ASTAȘKIN, A. V., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 11 noiem. 1985, p. 481—487.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea osmiului prin absorbție atomică și fotometrare. A fost elaborată o nouă metodă analitică pentru determinarea cantitativă a Os^{4+}. Metoda se bazează pe absorbția ionilor Os^{4+} pe silicagel modificat cu propilamină, urmată de reacția elementului, concentrat prin absorbție, cu 4-(2-piridilazo)resorcină (PAR), reactiv de mare sensibilitate față de ionii Os^{4+}. Complexul osmiului cu PAR prezintă o densitate optică maximă la $\lambda = 510$ nm.

IVANOV, V. M., IAȚIMIRSKAIA, N. T. și SCEADRINA, A. I., J. Analit. Him., **40**, nr. 12, dec. 1985, p. 2226—2230.

G.G.

Determinarea calciului prin metoda voltamperometriei de inversie cu electrod de grafit. Folosind metoda voltamperometriei de inversie, s-a cercetat dependența variației valorii maxime a intensității curentului de oxidare a ionului de calciu în funcție de durata electrolizei și de concentrația ionilor de calciu în soluție. Determinarea pentru dozarea cantitativă a calciului se face folosind un electrod de grafit, în mediu organic, format dintr-o soluție de 0,1 M de $(C_2H_5)_4NI$ în dimetilformamidă.

MAKAROVA, R. N. și JOLDÎBAEVA, R. B., J. Analit. Him., **40**, nr. 12, dec. 1985, p. 2268—2269.

G.G.

Determinarea arsenului, antimoniului și paladiului prin titrare amperometrică cu ajutorul morfolin-4-carboditionatului. S-a folosit morfolin-4-carboditionatul de potasiu (MCT) în determinarea amperometrică a ionilor de As, Sb și Pd. Ionii acestor metale precipită cantitativ cu MCT la următoarele valori de *p*H: pentru As la 3,8—5,1; pentru Sb la 4,3—5,4; pentru Pd la 6,1—10,2. Titrarea amperometrică pentru As, Sb și Pd se efectuează la tensiuni de —0,2 V; —0,1 V și —0,15 V, corespunzător. În aceste condiții, metalele cercetate prezintă cîte o undă anodică bine definită. Este dată metoda de lucru pentru determinarea cantitativă.

PURI, B. K., SETHI, C. L, KUMAR ASHOK și KATYAL, M., J. Analit. Him., **40**, nr. 12, dec. 1985, p. 2165—2168.

G.G.

Cromatografia cu excludere de ioni a unor acizi slabi folosind o soluție de acid carboxilic ca eluent. În tehnica cromatografiei cu excludere de ioni, care folosește o soluție diluată de acid clorhidric ca eluent și pentru detectarea conductivității, coloana de separare este legată cu un așa-numit supresor de halogenuri, ceea ce permite o detectare sensibilă a speciilor ionice din soluția probei și reducerea conductivității de fond. Deși această tehnică s-a dovedit utilă pentru analiza acizilor organici, ea prezintă unele dezavantaje legate de folosirea supresorului de halogenuri. Într-o lucrare anterioară, autorii au propus o nouă tehnică de excludere de ioni folosind o soluție de acid carboxilic ca eluent și detector de conductivitate, fără un supresor ca reactor postcoloană. În articolul prezentat este descrisă comportarea la eluție a unor acizi organici avînd pK_a peste 3,5 și aplicarea tehnicii la determinarea acidului acetic în diferite produse farmaceutice.

ITOH, H. și ASHINBORI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3244—3247.

L.B.

Determinarea simultană a mai multor metale, în urme, în apa de mare prin spectrometrie de emisie atomică în curent direct de plasmă, folosind o preconcentrare pe coloană de rășini chelatizante. Spectrometria de emisie atomică în curent direct de plasmă, care este adecvată pentru detectarea simultană a mai multor elemente, a fost deseori aplicată pentru determinarea unor metale în urme în probe de apă de mare. Înainte de măsurători este, însă, necesară o preconcentrare din cauza unei sensibilități insuficiente a metodei pentru nivelul urmelor de metale și a serioaselor interferențe cauzate de săruri prezente în concentrații mari. Pe de altă parte, s-a constatat că rășina cheletizantă Chelex-100 este un schimbător de ioni eficient pentru multe metale în urme. Autorii au studiat preconcentrarea unor urme de metale în apă de mare, folosind o coloană de rășină Chelex-100, pentru determinarea simultană prin spectroscopie de emisie atomică în curent direct de plasmă. Procedura de preconcentrare constă în următoarele operații: Un litru de apă de mare, filtrată prin filtru Nucleopore (mărimea porilor de 0,4 μm) și adusă la o valoare de *p*H de 5,5—6, prin adăugare de 10 ml soluție de acetat de amoniu 1 M, este trecută prin coloana de rășină precondiționată, cu o viteză de 2 ml/min. După tratarea coloanei cu 100 ml soluție-tampon de acetat de amoniu 1 M (*p*H = 6) și 50 ml apă, metalele în urmă colectate sînt eluate cu 25 ml soluție HNO_5 2 M, încălzite pînă la uscare, după care sînt dizolvate cu 5 ml HNO_3 2 M. Soluția, care are un factor de concentrare de 200 ori, este apoi supusă măsurătorilor prin spectrometrie de emisie atomică în curent direct de plasmă. Limitele de detectare sînt în domeniul de cîteva μg/l pînă la 100 μg/l pentru Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V și Zn din apa de mare și de ocean.

CHU, J. C., AKAGI, T. și HARAGUCHI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3229—3234.

E.B.

Posibilitățile urmăririi analitice a reacțiilor Maillard în soia și alte matrice de proteine. Prin reacții Maillard se înțeleg acele procese de închidere la culoare ne-enzimatice, care conform principiului descoperitorului lor, Louis Maillard, au loc între grupele bazice libere ale proteinelor și/sau aminoacizilor prezenți în același sistem și grupele oxo principial reducătoare ale zaharidelor. Aceste reacții apar în primul rînd în cursul preparării produselor alimentare, iar recent au fost dovedite și implicațiile lor in vivo. Autorii au rezumat și au interpretat critic importanța socială a reacțiilor Maillard, mecanismul lor chimic și metodele analitice cel mai frecvent recomandate în literatură pentru analiza interacțiunilor Maillard timpurii. Posibilitatea urmăririi reacțiilor Maillard timpurii prin metodele elaborate pentru determinarea reactanților Maillard (rafinooligozaharidele solubile, precum și grupele amino bazice ale proteinelor) este demonstrată prin analiza unor probe de soia denaturate în grade diferite.

PERL-MOLNÁR, I. și SZAKÁCS-PINTÉR, M., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 10, oct. 1985 p. 443—454.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza titanatului și a zirconatului de plumb în cîmp electric de înaltă frecvență. Uzual, sinteza $PbTiO_3$ și $PbZrO_3$ se realizează prin calcinarea amestecurilor corespunzătoare de carbonați, azotați sau oxizi de plumb, titan și zirconiu. Reacția de formare a $PbTiO_3$ se încheie practic la 600°C, iar cea a $PbZrO_3$ la 800—900°C. Efectuarea reacțiilor de sinteză a compușilor arătați, pornind de la oxizi, la temperaturi de lucru uzuale, dar concomitente cu acțiunea unui cîmp de înaltă frecvență, a dus la scăderea considerabilă a temperaturilor de lucru, precum și la scurtarea timpului de reacție.

BERDOV, G. I., POLEV, S. A., TIULENEVA, N. I. și ȘUSTOVA, Z. S., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Himi. Him. Tehnol., **28**, nr. 12, dec. 1985, p. 3—4.

G.G.

Extracția mercurului cu ajutorul ditiopirilmetilmetanului. Problema extragerii mercurului din soluții diluate, în prezența ionilor de clor, prezintă interes practic în vederea purificării apelor reziduale din industria clorului și a sodei prin procedeul cu mercur. S-a cercetat extracția Hg^{2+} din soluții clorhidrice cu o soluție de ditiopirilmetilmetan (DTMM) în cloroform, la *p*H = 1 și la o concentrație de $1 \cdot 10^{-4}—6 \cdot 10^{-3}$ mol Hg/l. S-au stabilit structura complecșilor mercurului cu DTMM și natura mecanismului reacțiilor de extracție.

BIKKULOVA, A. T., LUFULLINA, M. G., BIKBAEVA, G. G. și NIKITIN, I. E., J. Neorg. Him., **31**, nr. 1, ian. 1986, p. 158—161.

G.G.

Cercetarea formelor Ti(IV) în soluții sulfurice concentrate. Pe baza determinării valorilor conductibilității electrice, a temperaturii de cristalizare a probelor și a concentrațiilor formelor solubile de titan, s-au propus schemele de desfășurare ale reacțiilor fundamentale care au loc în soluțiile sulfurice concentrate (uzuale în industria albului de titan) de Ti^{4+}. S-a stabilit că Ti^{4+} apare în aceste soluții predominant sub formă anionică și neutră. Încălzirea soluțiilor de tipul celor cercetate favorizează creșterea concentrației formelor cationice ale titanului.

LUNDIN, A. B., LUZGHINA, T. V. și KALINICENKO, I. I., J. Neorg. Him., **31**, nr. 1, ian. 1986, p. 80—85.

G.G.

Compoziţii termostabile la temperaturi ridicate obţinute pe bază de oxizi de magneziu şi siliciu. În vederea producerii unor noi materiale refractare, stabile la temperaturi înalte şi posedînd o mare rezistenţă mecanică, s-au cercetat compoziţiile pe bază de MgO şi SiO_2, variind următorii parametri: natura şi proporţiile componentelor iniţiale; temperatura de calcinare a pastelor. Drept materii prime pentru MgO s-au folosit diferite forme de carbonaţi şi hidroxizi de magneziu, precum şi MgO precalcinat în diferite condiţii. Drept sursă de SiO_2 s-a folosit silicagelul calcinat. S-a cercetat compoziţia fazică a probelor obţinute la 1 270, 1 520 şi 1 820 K şi s-au stabilit condiţiile de lucru optime pentru obţinerea unor materiale refractare cu caracteristici determinate.

IVANOVA, A. S., DZISKO, V. A. şi MOROZ, E. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 1, ian. 1986, p. 84—85.

G.G.

Studii cu privire la schimbătorul de ioni din oxid de niobiu (V) hidratat. III. Influenţa tratamentului termic. În articole anterioare au fost descrise în detaliu, sinteza, proprietăţile de acid-bază şi selectivitatea de schimb ionic pentru diferiţi cationi ale schimbătorului de ion din oxid de niobiu(V) hidratat. Prezentul articol se ocupă cu influenţa tratamentelor termice asupra compoziţiilor acestui schimbător de ioni, în forma H^+, şi capacităţii lui de schimb ionic. Este discutată o clasificare a diferitor forme în care se găseşte apa prezentă în schimbătorul de ioni şi se compară stabilitatea termică a materialului cu cea a altor oxizi hidrataţi.

INOUE, Y., YAMAZAKI, H. şi MATSUDA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3225—3228.

E.B.

Descompunerea termică a dioxifluomolibdatului de amoniu. Cel mai simplu procedeu pentru obţinerea fluorurilor şi oxifluorurilor metalice îl constituie fluorurarea oxizilor corespunzători, cu ajutorul fluorurilor de amoniu, urmată de descompunerea termică a compuşilor rezultaţi. Descompunerea sărurilor metalice de fluor şi amoniu constituie un proces complex, pînă în prezent insuficient de studiat din punct de vedere fizico-chimic. S-a cercetat descompunerea termică a dioxifluomolibdatului de amoniu, $(NH_4)_2MoO_2F_4$, obţinut prin sinterizarea, la 180°C, a unui amestec de MoO_3 şi NH_4HF_2 în raport de 1:2. S-a efectuat studiul termodiferenţial, termogravimetric, roentgenografic şi calorimetric al compusului sintetizat, determinîndu-se temperaturile de transformare intermediare şi valorile corespunzătoare ale entalpiei.

MELNICENKO, E. I., BULANOVA, S. B., KAIDALOVA, T. A. şi GORDIENKO, P. S., J. Neorg. Him., 31, nr. 1, ian. 1986, p. 67—71.

G.G.

Nichelarea chimică în soluţii cu conţinut de bor la diferite valori ale pH-ului soluţiei. În ultimii ani se constată, pe plan mondial, extinderea procedeelor de metalizare chimică, din soluţii care conţin drept reducători borohidruri, hidrazinborani, dimetilaminoborani (DMAB) şi alţi compuşi complecşi cu conţinut de bor. S-a cercetat nichelarea chimică din soluţii cu următoarea compoziţie: clorură de nichel — 20 g/l; clorură de amoniu — 15 g/l; citrat acid de sodiu — 15 g/l; DMAB — 2 g/l; temperatura — 70°C. Soluţia folosită se caracterizează printr-o mare stabilitate la valori ale *p*H-ului cuprinse între 5 şi 9. Depunerile de nichel obţinute prezintă o mare duritate şi o bună aderenţă la substrat.

PRUSOV, I. V. şi SELEAKOV, B. A., J. Pricl. Him., 58, nr. 12, dec. 1985, p. 2725—2727.

G.G.

Complecşii carbazolilor cu sărurile de paladiu. Prin reacţia carbazolilor cu sărurile de paladiu în solvenţi aprotonici bipolari, are loc formarea unor complecşi ai carbazolilor cu Pd^{2+}. A fost propusă schema mecanismului reacţiei de mai sus, iar pentru verificare experimentală s-a studiat reacţia carbazolului cu acetatul de vinil, sub acţiunea clorurii de paladiu. Reacţia s-a efectuat în mediu de alcool etilic, la temperatura de 57°C, timp de cinci ore. S-au cercetat spectrele de absorbţie ale compuşilor complecşi sintetizaţi şi au fost stabilite valorile constantelor de instabilitate ale acestor compuşi.

SUTEAGHIN, V. M., LAPATINSKI, V. P. şi TUZORSKAIA, S. A., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 28, nr. 12, dec. 1985, p. 8—11.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Contribuţie la cercetarea comportării la vaporizare a fosforului roşu. Fosforul de înaltă puritate este folosit pentru obţinerea unor combinaţii semiconductoare. Vaporizarea fosforului roşu, singura modificaţie adecvată pentru scopul menţionat, este stînjenită din punct de vedere cinetic, iar funcţiile de temperatură ale presiunii de vapori la echilibru peste fosforul roşu de diferite provenienţe variază puternic sub 723 K. Pînă în prezent nu sînt cunoscute corelaţii între habitusul şi comportarea la vaporizare a acestui fosfor. Cercetările autorilor au avut drept scop lărgirea cunoştinţelor cu privire la comportarea la vaporizare a fosforului roşu de înaltă puritate. Cu ajutorul unor evaluări vizuale, microscopiei electronice şi difractografiei de raze X a fost stabilită structura unor probe de fosfor roşu de diferite provenienţe. Pentru determinarea comportării probelor în timpul vaporizării a fost determinată pierderea de masă a probelor, în vid, la 623, respectiv la 673 K şi au fost efectuate măsurători cu privire la desfăşurarea în timp a presiunii de vapori (cu ajutorul unui manometru cu membrană din sticlă de cuarţ). S-a constatat că la temperaturi sub 700 K vaporizarea este puternic întîrziată. Numai fosforul amorf cu habitus compact manifestă comportarea reproductibilă. Din rezultatele cercetărilor efectuate cu privire la habitusul şi comportarea la vaporizare a fosforului roşu, autorii au tras o serie de concluzii referitoare la calitatea şi la aplicabilitatea acestui fosfor.

JOHN, M. şi HEIN, K., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 1, ian. 1986, p. 26—30.

E.B.

Analiza fazică în raze X şi proprietăţile elastice ale azoturii de galiu. Azotura de galiu, GaN, constituie un nou compus chimic care se utilizează pentru confecţionarea diodelor de electroluminiscenţă. Peliculele de GaN s-au obţinut prin reacţie în fază gazoasă, în sistemul $HCl-Ga-NH_3$, la temperatura de 1050°C, la o viteză de depunere de 1 μ/min. Prin analiză de difracţie în raze X s-au determinat caracteristicile celulei cristaline elementare ale GaN şi a putut fi explicată anizotropia proprietăţilor de elasticitate ale GaN.

CETVERIKOVA, I. F., CIUKICEV, M. V. şi RASTORGUEV, L. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 1, ian. 1986, p. 63—66.

G.G.

Proprietăţile termoelectrice ale aliajelor în sistemul Ag_2Te-Ag_4SSe. În vederea găsirii unor noi materiale termoelectrice complexe, care să permită transformarea diferitelor forme de energie în energie electrică, s-a cercetat sistemul Ag_2Te-Ag_4SSe. Mostrele în sistemul arătat s-au obţinut prin sinteza directă din componentele iniţiale, în fiole de cuarţ vidate, la temperatura de 1 300 K. S-au cercetat proprietăţile electrice ale probelor sintetizate în funcţie de temperatură, în intervalul 80—400 K şi s-au trasat curbele de variaţie corespunzătoare.

VASILIEV, V., BONCEVA-MLADENKOVA, Z. şi PETROV, P. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 1, ian. 1986, p. 26—28.

G.G.

Fotoluminiscenţa peliculelor epitaxiale de arseniură de galiu, aliate concomitent cu sulf şi staniu. S-au obţinut pelicule epitaxiale de GaAs din sistemul $Ga-AsCl_3-H_2$, în următoarele condiţii: temperatura sursei de Ga — 830°C, temperatura zonei de depunere — 750°C; raportul molar $AsCl_3$ în $H_2 = 3 \cdot 10^{-3}$. Sulful s-a introdus în faza gazoasă, la o presiune de vapori cuprinsă între $9 \cdot 10^{-3}$ şi $9 \cdot 10^{-2}$ Pa. Sursa de galiu era prealiată cu staniu la o con-

centrație de (5—10)10^{15} cm^{-3}. Cu ajutorul spectrelor de fotoluminiscență s-a stabilit că spectrele corespunzătoare sînt puternic influențate de prezența unor cantități mici de staniu. Au fost deduse ecuațiile care exprimă dependența concentrației defectelor în peliculele de GaAs în funcție de gradul de aliere cu Sn și S.

OBORINA, E. I., MELEV, V. G., POROHOVNICENKO, L. P. și RAMAZANOV, P. E., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 1, ian. 1986, p. 5—8.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Carbonilarea în fază de vapori a alchilcloracetaților. A fost cercetată carbonilarea în fază de vapori, la presiunea atmosferică, a alchilcloracetaților la dialchilmalonați, reacție redată de ecuația: $CH_2ClCOOR + ROH + CO = CH_2(COOR)_2 + HCl$. Dintre catalizatorii testați pentru carbonilare, eficient s-a dovedit a fi triclorura de rodiu cînd este pe un suport cu activitate relativ mică, cum este carbonul activ. Carbonilările au fost efectuate la 175°C, în mediu de solvent inert, ca diclormetanul, precum și cu un donor de anion alcoxid, cum este un alcool, un eter și un ester. Se discută mecanismul probabil al reacției.

SHINODA, K. și YASUDA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3082—3086.

E.B.

Sinteza de brometeri grași. Adiția de metilhipobromit la metil-10-undecenoat (I), metil-*cis*-9-octadecenoat (II) și metil-*trans*-2-octadecenoat (III) a furnizat 10,11-dibromundecenoat (IV), 10-brom-11-metoxiundecanoat (V), respectiv 9,10-dibromoctadecanoat (VI), 9(10)-brom-10(9)metoxioctadecanoat (VII), respectiv 2,3-dibromoctadecanoat (VIII) și 2(3)-brom-3(2)-metoxioctadecanoat (IX). Structura (V) a fost confirmată prin debromurare cu amalgam de zinc în acid acetic și spectrometrie de masă. Structura celorlalte produse a fost elucidată prin analiză elementară și date spectrale.

SHERWANI, M. R. K., AHMAD, M. S., AHMAD, I. și OSMAN, S. M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 1, ian. 1986, p. 15—19.

A.W.

Obținerea și proprietățile poliglicol-ester-sulfaților de acizi grași. Oxetilații de alcooli grași obținuți prin reacția alcoolilor grași din esterii metilici de acizi grași hidrogenați cu etilenoxid sînt materia primă pentru o importantă clasă de agenți tensioactivi anionici, eter-sulfatii de alcooli grași. Poliglicolester-sulfații de acizi grași reprezintă o alternativă foarte interesantă pentru eter-sulfații de alcooli grași. Primii se pot prepara fără a se mai recurge la etapa de hidrogenare, în principiu direct, prin oxetilarea acizilor grași sau interesterificarea acizilor grași cu poliglicoli, urmată de sulfatare. În articol se relatează despre obținerea de ester-sulfați de acizi grași prin sulfatarea poliglicolmonoesterilor de acizi grași cu trioxid de sulf sau acid clorsulfonic. Pe baza rezultatelor determinărilor fizico-chimice și a cercetărilor privind tehnica de utilizare se discută comparativ în ce măsură poliglicolmonoester-sulfații de acizi grași sînt indicați ca materie primă alternativă a eter-sulfaților de alcooli grași.

ENGEL, K. și RUBACK, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 1, ian. 1986, p. 20—25.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Efectul particulelor solide inerte asupra transferului de masă gaz-lichid. S-a studiat efectul particulelor solide inerte în suspensie asupra transferului de masă gaz-lichid, în două tipuri de contactori agitați mecanic (MACs): autoclavă cu agitare și vas standard cu agitare. Utilizînd o aerare a suprafeței pentru a introduce gazul în lichid, în vederea măsurării coeficienților volumetrici de transfer de masă gaz-lichid în sisteme oxigen (sau dioxid de carbon)-apă-particule inerte s-a folosit o metodă izocoră. S-a observat că valorile coeficienților de transfer sînt puternic influențate de prezența particulelor inerte și depind de natura acestora și concentrației.

LEDAKOWICZ, S., BREHM, A. și OGUZ, H., Hung. J. Ind. Chem., **13**, nr. 4, 1985, p. 487—501.

T.S.

Modelarea hidrocracării cu ajutorul funcțiilor de distribuție continue. II. Funcția de distribuție și cinetică. Într-o lucrare anterioară, autorii au derivat funcția de distribuție pentru caracterizarea amestecului complex de hidrocarburi obținut la hidrocracare, folosind drept bază: rezultatele cercetărilor analitice asupra compoziției acestor amestecuri de hidrocarburi și derivarea corelațiilor statistice corespunzătoare; considerații teoretice pentru formularea funcției de distribuție, ținînd seamă de legitățile cinetice ale cracării, așa cum rezultă din teste-model. Articolul de față se referă la definirea unei cinetici a hidrogenării destructive în legătură cu distribuția exponențială a tipurilor de hidrocarburi; derivarea unei relații cinetice la cuplarea hidrogenării destructive și cracării în sensul unor reacții consecutive. Pe baza rezultatelor obținute se prezintă o schemă de reacții simplificată, care, aplicată la date experimentale, dă indicații semnificative și confirmă astfel utilitatea strategiilor de modelare alese.

FRATZSCHER, W. și LAUX, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 1, ian. 1986, p. 6—9.

E.B.

Un nou procedeu pentru descrierea și precalcularea curbelor de străpungere în umpluturi de schimbători de ioni. Este prezentat un procedeu de calculare pentru descrierea curbelor de străpungere și profilelor de concentrație în umpluturi din schimbători de ioni. Ca bază folosește un model matematic (al lui Kusminich și Meleschko) pentru descrierea proceselor de schimb ionic în domeniul cineticii de amestecare. Procedeul propus aduce informații cu privire la: calitatea aproximării realizate (criteriu: GUETTE), coeficienții de transfer de masă efectivi (coeficienții de difuziune) și la mecanismul cinetic (criteriu: cifra Biot) și permite în plus calcularea dinamicii unor reactoare cu schimb ionic cu parametrii de proces variabili (capacitatea de schimb, dimensiunile reactorului, concentrația solventului, raza particulelor, viteza de trecere a soluției). Spre deosebire de procedeele cunoscute pînă în prezent, la metoda de calculare propusă, nu mai este necesar să se stabilească în prealabil un mecanism cinetic și să se determine coeficienții de difuziune interni și/sau externi. Prin aceste aspecte, procedeul reprezintă un auxiliar prețios pentru optimizarea și proiectarea de reactoare cu pat fix de schimbători de ioni.

KUNSCH, R. și FRÖLICH, P., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 1, ian. 1986, p. 18—19.

E.B.

Metode de difuziune pentru uscare în pat fluidizat și pat fix. Datele privind vitezele de uscare, obținute experimental, pentru uscare în pat fix au fost corespunzătoare la două modele de difuziune. Un model s-a bazat pe a doua lege a lui Fick de difuziune cu un profil de concentrație trigonometric și a fost supus întregii perioade, adică segmentul de viteză constantă plus segmentul de viteză descrescîndă. Curba log M/M_0 (în care M este cantitatea de umiditate ce se poate înlătura într-un timp t și M_0 este cantitatea de umiditate în pat la un timp $t = 0$ față de timpul de uscare, exprimat în ore, la temperatura de 40, 50 și 60°C) a fost reprezentată printr-o linie dreaptă cu un segment pe axa de coordonate O. Segmentul vitezei descrescînde s-a analizat separat conform celui de-al doilea model, care se bazează tot pe legea lui Fick, avînd însă limitări diferite de frontieră. Între log M/M_0 și timpul de uscare s-au obținut linii drepte cu o valoare a segmentului pe axa de coordonate de −0,21. Pentru datele privind uscarea în pat fluidizat s-a aplicat un al treilea model, fizic, convențional, de difuziune a vaporilor care prevede legarea liniară a conținutului în umiditate ce se poate înlătura, de rădăcina pătrată a timpului. Între M/M_0 și rădăcina pătrată a timpului, exprimată în minute, au rezultat linii drepte cu segmente pe axa de coordonate egale cu 1,0. Pentru testarea valabilității acestui model s-a propus o relație matematică de calculare a coeficienților de difuziune D_V. Valorile D_V calculate la diferite temperaturi s-au aflat pe aceeași linie cu coeficientul de difuziune a vapo-

rilor pentru apă la o valoare medie de $2{,}3 \cdot 10^2$ cm²/s şi nu au prezentat o dependenţă de temperatură.

SAMAHA, M. W., EL GINDY, N. A. şi MARADNY, H. A., Pharm. Ind, 48, nr. 2, febr. 1986, p. 193—196.

M.M.

Extruderea, o nouă metodă de fabricaţie a supozitoarelor. I. Procedeul. Se descrie extruderea cu ajutorul unui extruder cu un singur şurub, ca o nouă metodă de fabricaţie a supozitoarelor. Această metodă prezintă o serie de avantaje faţă de metodele cunoscute. Dezvoltată la nivel de laborator, permite prepararea de supozitoare fără excipienti ca şi amestecuri cu principii active lichide sau solide. De aceea au fost construite o matriţă şi două forme diferite care permit să se obţină supozitoare sub formă de torpilă sau conic-cilindrică. În plus s-a indicat un sistem de aparatură care permite controlul procesului de extrudere. Profilurile de presiune furnizează informaţii dacă formulele de fabricaţie pot fi extrudate uşor sau greu. În special trigliceridele semisintetice compuse cu o gamă largă de acizi graşi se comportă foarte bine la extrudere. Excipienţii în formă de pilitură, plăcuţe sau granule sînt transportaţi fără dificultate printr-un extruder cu un singur şurub. Pulberile cu curgere liberă nu sînt acceptate.

VON LIST, P. H. şi STAUCH, D., Pharm. Ind., 48, nr. 1, ian. 1986, p. 80—84.

M.M.

Optimizarea sistemelor cuprinzînd un reactor cu reciclarea materialului. În industria chimică şi petrochimică se utilizează din ce în ce mai larg procesele ce se desfăşoară în reactoare concepute în vederea recirculării produselor de reacţie rămase nereacţionate. S-a stabilit că pentru reacţia $A + B \rightarrow 2C$, într-un regim de lucru în care are loc recircularea numai a unuia dintre materialele iniţiale, există o valoare optimă a masei materialului ce se recirculă, corespunzătoare randamentului maxim a produsului finit C.

BOIARINOV, A. I. şi DUEV, S. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 28, nr. 12, dec. 1985, p. 108—110.

G.G.

Formulă pentru determinarea rezistenţei hidraulice a turtei depuse pe filtru în funcţie de concentraţia suspensiei filtrate. În practica industrială apare în mod pregnant necesitatea determinării dependenţei dintre rezistenţa hidraulică a turtei depuse pe filtru şi concentraţia suspensiei filtrate, în special în vederea proiectării utilajelor de filtrare, folosite în procesele tehnologice în care concentraţia suspensiei reprezintă un parametru variabil. Pe baza caracteristicilor complexe ale procesului de filtrare, luînd în consideraţie o serie de date experimentale, a fost dedusă o formulă generală, necesară pentru elaborarea modelului matematic, care permite deducerea condiţiilor optime de filtrare într-un regim tehnologic determinat.

ELŞIN, A. I., J. Pricl. Him., 58, nr. 12, dec. 1985, p. 2671—2675.

G.G.

Cristalizarea din topitură — un procedeu de separare redescoperit. Acest procedeu a cunoscut o primă perioadă de înflorire în primele patru decenii ale acestui secol, ca procedeu de purificare şi separare a unor substanţe organice aromatice. Transpunerea experienţei dobîndite în tehnologia modernă a fost condiţionată de satisfacerea unor cerinţe privind igiena şi securitatea muncii, protecţia mediului ambiant, reproductibilitatea unor parametri de producţie, ca puritatea şi randamentul şi automatizarea. În articol se schiţează principiul de funcţionare: topitura brută este separată prin solidificări parţiale repetate într-un produs pur şi un produs secundar îmbogăţit în impurităţi. Cristalele formate prin congelare parţială cresc pe o suprafaţă de transfer termic şi nu în masa topiturii. Căldura de cristalizare este preluată de stratul de cristale format aflat în contact şi cu suprafaţa de răcire. Creşterea neadiabatică a stratului duce la o depunere rapidă a cristalelor. Nefiind necesar transportul cristalelor, separarea este realizată în etapele unui ciclu tehnologic. Printre aspectele economice se menţionează posibilitatea de purificare a unor substanţe nestabile, numărul redus al pieselor mobile ale instalaţiei, cheltuieli de întreţinere reduse, posibilitatea adaptării instalaţiilor la cerinţele pieţii, inclusiv realizarea lor la capacităţi foarte variate (de la 500 t/an produse chimice de înaltă puritate, pînă la 150 000 t/an produse intermediare). Exemple tipice de domenii de utilizare a procedeului sînt: industriile agro-alimentare, de coloranţi, farmaceutică, a maselor plastice, a săpunurilor, chimia gudroanelor.

FISCHER, O., Chem. Ind., 109 (XXXVIII), nr. 1, ian. 1986, p. 36—37.

A.W.

Deficit de cunoştinţe în domeniul cristalizării. Pînă în prezent nu există o teorie bine conturată în cristalizare, pe baza căreia să se poată lucra. Elaborarea concepţiilor asupra unui model în vederea proiectării unei instalaţii, a operaţiilor de ridicare la scară şi a optimizării întîmpină lacune mari de cunoştinţe. De aceea, cristalizarea este încă foarte puţin sau deloc integrată în procesul de formare a tehnologiilor. Cauzele care stau la baza acestei stări de fapte se datorează nu numai dificultăţii de a controla în mod eficient hidrodinamica unor instalaţii care vehiculează fluxuri de lichide conţinînd pînă la 30% în volume componente solide, ci şi în lipsa cunoştinţelor privind valorile cinetice în cristalizare, germinare şi creşterea cristalelor.

ULRICH, J., Chem. Ind., 109 (XXXVIII), nr. 1, ian. 1986, p. 34—35.

A.W.

Cu privire la analiza distribuţiei cristalelor după mărime în procesele de cristalizare continue. III. Cristalizoare puternic neideale. Este propus un model adecvat pentru descrierea şi analiza distribuţiei cristalelor după mărime în suspensii care se comportă puternic neideale. Acest model se bazează pe premiza că întregul volum al suspensiei poate fi considerat divizat într-o serie de volume parţiale, care se comportă fiecare în parte amestecate ideal sau se pot dezamesteca ideal. La interfeţele acestor volume parţiale are loc un transfer de masă şi de energie, ca urmare a mişcării convective a suspensiei. În acest timp, şi cristalele se schimbă dintr-un volum parţial în altul, după viteza lor de mişcare şi mărime. Conceptul de model formulat de autor este pentru două volume parţiale dispuse unul peste altul. Lăţimea benzii repartiţiei cristalelor care intră şi ies stabileşte o funcţie de sortare, care poate lua valorile zero sau unu. Aceasta este valabil în mod analog şi pentru fluxurile de produs care părăsesc cristalizorul. Modelul poate fi folosit cu succes pentru analiza unei distribuţii a cristalelor după mărime cu două extreme relative în partea din mijloc a distribuţiei.

BAUMANN, K.-H., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 1, ian. 1986, p. 9—12.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Analiza strategiei automatizării coloanelor de distilare. Se prezintă o procedură de analiză a strategiei de control al coloanelor de distilare integrate termic după configuraţia Feed-Split, în scopul determinării schemelor de control cu grad redus de interacţiuni. Metoda adoptată efectuează o analiză a interacţiunilor dintre buclele de control după două tehnici diferite: RGA (bazată pe caracteristicile procesului în stare staţionară) şi DIC (care ia în consideraţie caracteristicile dinamice ale sistemelor cu bucle deschise şi ale aparatelor de control şi decuplare). Validitatea schemelor de control fără interacţiune determinate prin analizele anterioare este verificată cu ajutorul simulării dinamice.

BIGINI, S., BRAMBILLA, A. ş.a., Riv dei Comb., 39, nr. 10, oct. 1985, p. 273—291.

T.S.

Dezvoltarea procedeului de separare prin duze pentru îmbogăţirea uraniului. Majoritatea centralelor de forţă nucleară lucrează cu uraniu al cărui conţinut în ^{235}U este mărit pe cale artificială. Ca urmare, separarea izotopilor de uraniu are rol important în tehnica nucleară. Procedeele de separare aplicate pînă în prezent se bazează pe difuziunea de gaze (instalaţii în S.U.A., U.R.S.S. şi Franţa) sau lucrează cu ultracentrifuge de gaze (Anglia, Olanda, R.F.G.). În R.F.G. a fost dezvoltat un al treilea

procedeu, de la concepţia de bază pînă la scară industrială, preluat în 1975 de Brazilia în cadrul convenţiei de energie nucleară germano-braziliană. După acest procedeu, bazat pe separare prin duze, un amestec de UF_6 şi adaos de gaz uşor (H_2, respectiv He) curge cu mare viteză de-a lungul unui perete curbat. Bazat pe dependenţa de masă a forţei centrifuge, izotopul greu de uraniu se îmbogăţeşte în vecinătatea peretelui curbat, în timp ce izotopul uşor se găseşte în partea interioară a fluxului curbat. La capătul peretelui curbat, fluxul de gaz este descompus într-o fracţiune uşoară şi una grea, care sînt absorbite separat. Pentru realizarea concentraţiei de ^{235}U necesară unui reactor cu apă uşoară trebuie montate mai multe asemenea trepte într-o cascadă de separare.

BECKER, E. W., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 1, ian. 1986, p. 1—5.

E.B.

Soluţie neutră în privinţa cheltuielilor pentru probleme de salinizare a apelor. Articolul prezintă un exemplu pentru cazul cînd măsuri pentru protecţia mediului ambiant pot fi combinate în aşa fel cu producţia unor substanţe valorificabile, încît protecţia mediului se autofinanţează. În R.F.G. una din principalele surse de cloruri în apele continentale este industria de potasiu. Pe baza prelucrării unei sări brute carnalitice se arată importanţa economică a prelucrării leşiei finale potasice. Problemele de rezolvat sînt următoarele: obţinerea unei soluţii sărate purificate din leşia potasică finală, cu recuperarea KCl cu un grad de puritate indicat recirculării în proces, cristalizarea şi separarea $MgSO_4$ şi a NaCl şi conducerea procesului de aşa manieră, încît să nu rezulte ape reziduale. Soluţia este dată de un proces în care operaţiile determinante sînt evaporarea, cristalizarea şi dizolvarea fracţionată. Instalaţia îmbrăţişează patru etape tehnologice, care sînt tratate în articol, ele fiind dezagregarea carnalitului, salifierea în vederea precipitării carnalitului, evaporarea şi cristalizarea prin răcire a carnalitului ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

WÖHLK, W. şi SCHITZ, R., Chem. Ind., 109 (XXXVIII), nr. 1, ian. 1986, p. 38—40.

A.W.

Procesele anodice care au loc în timpul rafinării electrolitice a nichelului cu conţinut variabil de sulf. În practica industrială de rafinare a nichelului se manifestă adeseori influenţa dăunătoare a sulfului asupra desfăşurării procesului de electroliză. În vederea elucidării unor fenomene legate de rolul sulfului în electroliza nichelului, s-au cercetat formele în care apar sulfurile de nichel şi de cupru în nămolul anodic, rezultat în urma dizolvării anodice a electrozilor de nichel, avînd un conţinut de 0,1—5% S. S-a stabilit că, proporţional cu creşterea conţinutului de sulf, au loc: scăderea randamentului de curent anodic, creşterea cantităţii de nămol formate şi mărirea aciditătii electrolitului. În nămolul anodic predomină următorii compuşi ai sulfului: $Ni_3S_2 \cdot NiS$; Cu_2S; CuS; soluţia solidă $Ni_3S_2 \cdot Cu_{2-x}S$, iar în cazul creşterii conţinutului de S în anozi pînă la valori de peste 3% — sulful elementar.

BORBAT, V. F., MILÎH, P. V., MIHIN, V. A. şi SOROKIN, V. F., J. Pricl. Him., 58, nr. 12, dec. 1985, p. 2657—2661.

G.G.

Obţinerea superfosfatului dublu într-un uscător de granulare tambur. Au fost stabilite experimental condiţiile optime de producere a superfosfatului dublu într-un uscător de granulare tambur. Drept materii prime s-au utilizat fosforite măcinate şi acid fosforic de extracţie. Conţinutul de acid fosforic liber (recalculat în P_2O_5) în amestecul iniţial era de 13,5—14,5% P_2O_5. Condiţiile de lucru în granulator au fost: temperatura gazelor la intrare în aparat: 900—1000°C şi la ieşire — 115—125°C; viteza de evacuare a gazelor la ieşire din aparat 2,1—2,4 m/s. În condiţiile de mai sus, productivitatea aparatului cu un diametru de 2,8 m, în care se prelucra o suspensie cu 40% H_2O, a fost de 8,15 t/h, corespunzătoare unei cantităţi de 5,8 t/h P_2O_5 asimilabil.

KUZNETOV, A. A., LÎKOV, M. V. şi SAPKIN, M. A., J. Pricl. Him., 58, nr. 12, dec. 1985, p. 2633—2637.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

LACURI ŞI VOPSELE

Mărirea eficienţei instalaţiilor prin modernizare. În multe cazuri lipsa fondurilor de investiţie limitează construirea unor instalaţii noi care reflectă stadiul actual al tehnologiilor şi sînt mai rentabile. În construcţia instalaţiilor mai vechi, disponibilitatea unor materii prime ieftine a făcut să se acorde o importanţă secundară consumurilor energetice. Sînt avute în vedere instalaţiile de obţinere a hidrogenului bazate pe gaze naturale, instalaţiile de producere a gazului de sinteză pentru metanol, amoniac şi oxoalcooli. Se analizează posibilităţile de creştere a eficienţei, indicîndu-se modificările tehnologice necesare pentru reducerea consumurilor energetice, şi mărirea fiabilităţii instalaţiilor. În cazul instalaţiilor de obţinere a metanolului, procesul poate fi modificat în vederea producerii unui amestec de alcooli ce poate fi utilizat ca adaos în benzine.

MARSCHNER, F. şi MOERTEL, H. G., Hydroc. Process., 65, nr. 1, ian. 1986, p. 63—66.

T.S.

Descompunerea termică a compuşilor arilaminoantrachinonici. Coloranţii antrachinonici se utilizează pentru vopsirea unei game variate de produse (lînă, mătase, fibre sintetice, materiale plastice, uleiuri, ş.a.) fiind expuşi atît în decursul proceselor tehnologice de fabricaţie, cît şi în decursul utilizării produselor finite, la acţiunea unor temperaturi relativ ridicate, fapt care impune o stabilitate termică ridicată. S-au cercetat mecanismul şi cinetica procesului de descompunere termică a unui număr de nouă coloranţi arilaminoantrachinonici, stabilindu-se valorile energiilor de activare ale coloranţilor respectivi.

VASIN, A. I., MAKAROV, G. V., HARITONOVA, I. A. şi SVETLOVA, L. M., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 28, nr. 12, dec. 1985, p. 55—61.

G.G.

Descrierea matematică a proceselor de fixare a coloranţilor şi de spălare a materialelor textile. Difuziunea şi fixarea coloranţilor în interiorul materialului constituie etapa cea mai lungă a procesului de vopsire a produselor textile. În vederea stabilirii unei tehnologii optime, bazate pe criterii riguros ştiinţifice, a fost elaborat un model matematic, care descrie cinetica procesului de absorbţie a colorantului, fixarea acestuia în fibră şi spălarea materialului. Prin aplicarea modelului în practica industrială, se realizează optimizarea procesului de vopsire.

TELEGHIN, F. I. şi MELNIKOV, B. N., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 28, nr. 12, dec. 1985, p. 104—107.

G.G.

Prepararea şi investigarea în vitro a adaosurilor polimerice pentru vaccinuri. Particulele de poli(metacrilat de metil) pentru folosirea ca adaosuri pentru vaccinuri au fost obţinute prin polimerizare la cald la o temperatură de 65 sau 85°C într-un mediu emulsionant fără sodiu utilizînd paroxodisulfat ca iniţiator. Dimensiunea particulei (dintre cele rezultate), determinată prin microscopia cu transmisie de electron, a fost de 60 şi 300 nm. Particulele au format reţele stabile în apă. Cea mai mare influenţă asupra dimensiunii particulei a avut-o concentraţia de monomer. Diametrul mediu a fost proporţional cu rădăcina cubică a greutăţii monomerului. Temperaturile peste 65°C au descrescut mărimea particulei pînă la minimum. Concentraţia

inițiatorului singură a avut o foarte mică influență asupra dimensiunii particulei. Determinările suprafeței specifice, utilizînd adsorbția de azot ca și investigațiile cu microscop electronic după rupere la înghețare, au demonstrat că particulele au avut un interior solid fără pori. Prin examinare cu raze X s-a constatat că particulele au o structură amorfă. Masa moleculară, care variază între 200 000 și 400 000, a crescut pe măsura creșterii concentrației monomerului și a descrescut odată cu mărirea concentrației în inițiator.

VON BERG, U. E., KREUTER, J., SPEISER, P. P. și SOLIVA, M., Pharm. Ind., **48**, nr. 1, ian. 1986, p. 75—79.

M.M.

O serie de factori care influențează viteza de dizolvare a clorurii de potasiu microîncapsulate în tabletele comprimate direct. Studiindu-se efectul utilizării de Avicel, Emcompres și amestecuri ale acestora asupra vitezei de dizolvare a clorurii de potasiu microincapsulate din tablete obținute prin comprimare directă se constată că: toate șarjele conținînd Emcompress prezintă o creștere a vitezei de dizolvare pe măsura creșterii cantității acestuia; utilizarea de amestecuri de Emcompress și Avicel determină creșterea vitezei de eliberare și procentul de Emcompress a fost mărit în formulă indicînd distrugerea microcapsulelor; seriile fabricate cu Avicel ca atare nu au prezentat nici o diferență însemnată între viteza de dizolvare a substanței active din microcapsulele fără excipient și cea din microcapsulele Avicel/KCl. Bazat pe aceste rezultate s-a considerat Avicelul ca excipient ideal pentru condiționarea de microcapsule cu clorură de potasiu; în domeniul de presiuni aplicat, cînd s-a utilizat Avicel în proporție de 1:1 sau 1:2 excipient/microcapsule KCl, viteza de dizolvare a clorurii de potasiu a fost independentă de presiunea de comprimare. Vitezele de eliberare a clorurii de potasiu din comprimate, avînd rezistențele la pulverizare de 14 Kp, nu au fost însemnat diferite de cele din microcapsule. A fost elaborat un comprimat de clorură de potasiu cu o rezistență la pulverizare acceptabilă, o dezagregare rapidă și o viteză de eliberare controlată pe o perioadă de opt ore, independentă de *p*H.

SAKR, A. și OYOLA, J. R., Pharm. Ind., **48**, nr. 1, ian. 1986, p. 92—94.

M.M.

Viteza de dizolvare a indometacinului din dispersii solide cu fenazonă și amidopirină. S-au preparat o serie de dispersii solide de indometacin cu fenazonă și amidopirină prin metoda topirii și s-a analizat comparativ viteza de dizolvare a acestuia ca atare sau din dispersiile obținute în apă sau în acid clorhidric 0,01 N. Studiile efectuate au pus în evidență că viteza de dizolvare a indometacinului a fost marcat crescută și se obține o suprasaturare în cazul cînd s-a utilizat apa ca mediu de dizolvare. Aceasta, probabil, datorită în special a reducerii dimensiunii particulei, în stare coloidală în dispersia solidă. Cantitatea de indometacin utilizată este echivalentă cu aproximativ 4,25 ori cantitatea necesară de solubilizat pînă la saturație. De asemenea, s-a constatat că viteza de dizolvare crește pe măsura măririi cantității de suport. Față de fenazonă, amidopirina are un efect mai mare asupra dizolvării medicamentului (probabil datorită faptului că amidopirina este o bază mai puternică decît fenazona). Profilul dizolvării indometacinului topit, în mediu acid, diferă de cel obținut în apă. Dizolvarea rapidă inițială a medicamentului topit, în acid, a fost urmată de o scădere a cantității de medicament dizolvat. Se apreciază că evaluarea unor astfel de formule de fabricație nu poate fi completă decît prin corelare cu studii efectuate in vivo.

NAGGAR, V. F. B., Pharm. Ind., **48**, nr. 1, ian. 1986, p. 85—86.

M.M.

Influența solvenților hidrofili asupra instabilității medicamentelor. Cu ajutorul adaosurilor de solvenți hidrofili neapoși pot fi influențate în soluții atît reacțiile hidrolitice cît și cele chimice de descompunere oxidative și fotolitice. În legătură cu acestea se dau informații privind efectele stabilizante prin adaos de solvenți și referitoare la diminuarea stabilității. Influența solvenților asupra instabilității este prezentată schematic în cazul a 40 de medicamente aparținînd la diferite grupe terapeutice: analgezice și antireumatice (acid acetilsalicilic, carbasalat de calciu, indometacin), antibiotice (ampicilină, benzilpenicilină, cloramfenicol, cefoxitin, kanamicină), hipnotice și sedative (amobarbital, hexobarbital, pentobarlital), diuretice (clorotiazidă), cardiovasculare (nifedipin, nitroglicerină), anestezice locale (procaină), simpaticolitice (fenoxibenzamină, alcaloid din ergot), precum și alte medicamente ca: benactizin, imunoglobulină, ciclopirox). În cazul medicamentelor fotoinstabile nu s-a putut dovedi o îmbunătățire a stabilității soluțiilor. Adaosuri de propilenglicol sau polietilenglicol-400 au un efect de stabilizare mai bun decît alcoolul etilic și izopropanolul.

VON THOMA, K. și STRUVE, M., Pharm. Ind., **48**, nr. 2, febr. 1986, p. 179—183.

M.M.

DIVERSE

Structurile moleculare ale asfaltenelor primare și secundare din gudroane de cărbune brun și influența lor asupra calității cocsului de bitum. Structura, și nu conținutul, asfaltenelor din gudroanele de cărbune brun este un factor decisiv pentru calitatea cocsului obținut prin distilarea destructivă a acestor gudroane. Cercetările autorului au avut drept scop stabilirea unor diferențe de structură între asfaltenele existente inițial în gudroanele de cărbune brun (asfaltene primare) și cele apărute după tratamentul termic al gudroanelor (asfaltene secundare), găsirea unor corelații între aceste structuri și morfologia cocsului și obținerea de indicații pentru o tehnologie optimă pentru cocsificarea gudroanelor de cărbune brun. S-au constatat diferențe marcante între structurile celor două categorii de asfaltene. Formarea asfaltenelor secundare în timpul tratamentului termic al gudroanelor este etapa determinantă a procesului de fabricare a cocsului din gudroane. Teste efectuate într-o instalație-pilot au arătat că gudroanele de cărbune brun netratate termic, supuse tehnologiei Delayed-Coking (cocsificare întîrziată), conduc la un cocs cu structură de mozaic, pe cînd cele tratate termic conduc la un cocs cu structură lamelară anizotropă. Rezultă că, folosindu-se instalații existente pentru tratarea în prealabil a gudroanelor, se poate aplica procedeul Delayed-Coking, în locul procedeului de cocsificare în blază, pentru obținerea unui cocs pentru electrozi de calitate superioară și cu mai bune randamente, pe bază de gudroane de cărbune brun.

SCHMIERS, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 1, ian. 1986, p. 23—26.

E.B.

Proces de lichefiere a cărbunelui. Procedeul de lichefiere directă a cărbunelui într-o singură etapă a fost experimentat într-o instalație pilot cu capacitatea de 6 t/zi. Cu toate că în comparație cu procedeele similare anterioare presiunea a fost redusă de la 700 la 300 bari, procesul nu este aplicabil din considerente economice, deoarece presiunea și consumul de hidrogen sînt încă prea mari și este necesar cărbune de calitate superioară, cu conținut redus de cenușă. Aceste dezavantaje sînt eliminate la procedeul în două etape, care prevede o hidrogenare moderată în prima etapă, urmată de hidropiroliza reziduului de la hidrogenare în etapa a doua. Randamentul de ulei obținut prin acest proces este cel puțin egal, lucrînd la o presiune și cu un consum de hidrogen considerabil mai mici.

WÜRFEL, H., Erdöl Erdgas Kohle, nr. 1, ian. 1986, p. 45—48.

T.S.

Studii asupra posibilității de producere a grăsimilor din deșeuri alimentare prin utilizare de microorganisme. I: Factorii care influențează producerea de grăsimi din diferite ciuperci. Datorită cantităților mici de grăsimi comestibile, în comparație cu creșterea populației globului, trebuie efectuate cercetări științifice privind găsirea unor surse alternative. Una din principalele surse este pro-

ducerea de grăsimi prin microorganisme. În lucrare se studiază factori afectînd producerea de grăsimi de către diferite ciuperci, cum sînt temperatura şi durata de incubaţie, valoarea *p*H-ului, concentraţia de zahăr, numărul de germeni şi raportul C/N. Au fost obţinute următoarele condiţii optime pentru producerea de grăsimi din soluri nutritive de melasă, drept deşeuri alimentare, utilizînd *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium roqueforti* şi *Rhizopus arrhizus:* temperaturi de incubaţie de 30, 25, 30 şi 30°C, durate de incubaţie de 3,7,7, şi 7 zile, conţinut de glucoză în % şi raport C/N de 5, 50:1; 7, 70:1;5, 50:1 şi 5, 50:1, valori ale *p*H-ului de 5, 6, 6 şi 7 şi numere de germeni de $2 \cdot 10^4$, $1{,}5 \cdot 10^4$, $2 \cdot 10^4$ şi $1{,}3 \cdot 10^5$. Concentraţia de ulei a miceliului şi coeficientul de grăsime obţinuţi din patru ciuperci provenind din soluri nutritive din morcovi sînt mai mici decît cei corespunzători ciupercilor provenind din medii de melasă.

HASSANIEN, F. R., RAGAB, M. şi EL-MAKHZANGY, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 1, ian. 1986, p. 33—38.

A.W.

Detectoare biologice on-line în cromatografia de lichide. Articolul relatează despre posibilităţile de utilizare a unor preparate de organe izolate ca detectoare cromatografice. Spre deosebire de publicaţiile anterioare, în care a fost prezentat detectorul biologic funcţionînd în regim off-line, aici se descrie utilizarea celulei detectoare străbătute de curentul de lichid, care poate fi cuplată direct la coloana cromatografică, putînd astfel funcţiona şi în regim on-line. Aplicabilitatea practică a detectorului este prezentată prin două exemple. Profilurile cromatografice obţinute pe baza absorbţiei în UV au fost comparate cu profilurile rezultate din detecţia biologică. Rezultatul comparării indică — confirmînd concluziile publicaţiei precedente a autorilor — posibilitatea utilizării preparativelor de organe izolate ca detectoare cromatografice în condiţii favorabile, în unele cazuri chiar mai avantajoase decît a detectoarelor convenţionale. Detectorul biologic confecţionat din preparate de organe îndeplineşte majoritatea condiţiilor cerute detectoarelor cromatografice moderne, cum sînt sensibilitatea, specificitatea şi rapiditatea răspunsului. S-a demonstrat prin date noi că utilizarea simultană a detectorului convenţional şi celui biologic furnizează analistului un surplus de informaţii în privinţa structurii chimice, respectiv a efectelor biologice ale componentei detectate.

IDEI, M., GRÓF, J., MENYHÁRT, J., GOUTH, J. şi PAJOR, A., Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 12, dec. 1985, p. 540—544.

A.W.

Uscarea conductelor. Prezenţa apei în conductele de gaze naturale reprezintă un pericol considerabil pentru siguranţa şi operarea lor eficientă. În anumite condiţii hidrocarburile inferioare se pot combina cu apa pentru a forma depuneri de hidraţi solizi insolubili ducînd la blocarea secţiunii conductelor. Formarea hidraţilor este favorizată de temperaturi ridicate şi presiuni joase. În plus, apa se poate combina cu unele elemente prezente în concentraţii foarte reduse ducînd la acizi corozivi. Din aceste considerente gazele transportate prin conducte sînt uscate în limite ce împiedică condensarea vaporilor de apă. O sursă nedorită o constituie apa remanentă pe trasee în urma probelor de presiune la conductele noi sau neverificate. Dintre metodele alternative pentru spălarea conductelor — spălarea cu metanol, uscarea cu aer sau azot şi uscarea cu vid — cele din urmă se consideră a prezenta cele mai multe avantaje. Se descrie principiul metodei, sistemul de aplicare practică şi rezultatele obţinute.

GORMLEY, D. W., Gas Eng. Manag., **26**, nr. 1, ian. 1986, p. 23—25.

T.S.

Compuşi de ozon în produse cosmetice. Înlocuind în reacţia de ozonizare solventul inert cu alcooli sau glicoli parţial eterificaţi respectiv cu poliglicoli, rezultă acetal-peroxizi. Aceştia dau cu grăsimi nesaturate compuşi cu ozon, care sînt excelent toleraţi de piele şi sînt dezinfectanţi puternici. Nu pot fi însă folosiţi în cosmetică, din cauza mirosului lor puternic. Pentru scopuri cosmetice se pretează numai ozonida acidului sorbic în soluţie 4% în etildiglicol, denumită Ozonid-SV, care poate servi la conservarea cremelor pentru piele. Actualmente sînt în curs încercări de a anihila mirosul compuşilor organici ai H_2S prin oxidare cu ozonide. Se prezintă de asemenea în articol, o metodă pentru determinarea oxigenului activat cu ajutorul unei soluţii de albastru de metilen şi acid tioglicolic. Avînd în vedere că peroxizii irită pielea, spre deosebire de combinaţiile ozonului, s-a pus la punct o metodă de diferenţiere a acestor compuşi bazată pe comportarea lor diferită faţă de o soluţie de sare a Ce(III).

GÄBELEIN, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **112**, nr. 1, 20 ian. 1986, p. 17.

A.W.

Antioxidanţi naturali. IV. Amestecuri de aminoacizi ca sinergişti eficienţi. S-au preparat amestecuri de aminoacizi puri, corespunzînd în privinţa compoziţiei şi a efectului sinergetic celor izolate anterior din Euphausia superba Dana. S-a studiat importanţa aminoacizilor diferiţi sub aspectul activităţii amestecului şi din rezultatele obţinute s-a dedus o optimizare a compoziţiei amestecului. Prin combinaţie cu diverşi antioxidanţi fenolici au loc modificări importante ale intensităţii afectului de protecţie a unturii de porc. S-a putut demonstra pentru întîia oară că, nu numai compoziţia calitativă a amestecurilor prezintă importanţă pentru activitatea sinergetică a acestora, ci şi cea cantitativă exercită o influenţă de durată asupra intensităţii efectului antioxidant.

SEHER, A. şi LÖSCHNER, D., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 1, ian. 1986, p. 1—6.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu. peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar, posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătore, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Ön rezumat*, de 10–15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori: nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139, telefon 49.22.60, Sect. 6, Bucureşti. C.P. 12–202. cod. 77 131.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pellamar®
Dr. Ioan-Lăcrămioara

formula 2
Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
— hydrating day cream
— nourishing night cream
— emollient eye cream
— massage cream

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 212184
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica
Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60, 40 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r
Bucharest, Romania

GEROVITAL
formula 2

It is a new conception of the already know
Gerovital cosmetic line, ensuring the cellu
and tissular regeneration of the complexion,
well as the prevention of the ageing skin.

romanian chemical fertilizers

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE IŞALNITA — CRAIOVA
judeţul Dolj ROMÂNIA

Telefon: 12306; • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

— Îngrăşăminte chimice:
- cu azot (uree, azotat de amoniu, nitrocalcar, îngrăşăminte lichide cu azot)
- cu fosfor (superfosfat simplu superfosfat simplu cu bor, superfosfat concentrat)
- complexe (NPK-diverse tipuri, diamoniu tosfat îngrăşăminte foliare)

— Produse chimice anorganice şi organice
— Gaze comprimate şi lichefiate (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar.)
— Polimeri
— Catalizatori pentru industria chimică şi petrochimică
— Răşini sintetice
— Săruri pentru tratarea suprafeţelor metalice (săruri de degresare, decapare, fosfatare şi pasivare)

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenţei Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

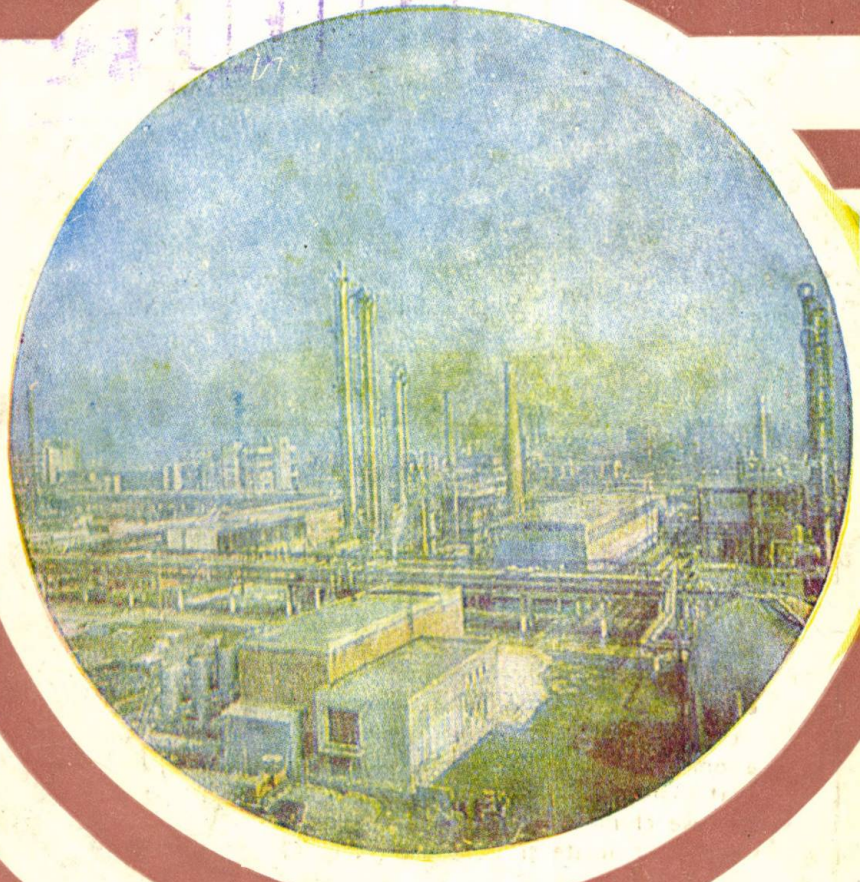
Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varşovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271



1986 DEC 1

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

- — sodă caustică solidă
- — sodă caustică soluţie
- — acid clorhidric de sinteză
- — acid clorhidric organic
- — clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

- — tetraclorură de carbon
- — percloretilenă
- — metilcloroform
- — clorură de etil
- — etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

- — octanol
- — n. butanol
- — izobutanol
- — propilenglicol
- — diverse amine

PRODUSE MACROMOLECULARE

- — Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
  - • OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
  - • OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
  - • OLTVIL^{R} de uz biomedical
  - • OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic
- — Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Intreprindere de comerţ exterior Bucureşti—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuţa poştală: 1—74